# ГЕОХИМИЯ

А. И. ПЕРЕЛЬМАН

# ГЕОХИМИЯ

3702

МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
1979

ББК 26.301
П27

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов геологических специальностей университетов.

Рецензенты:
кафедра минералогии и геохимии Киевского университета (зав. кафедрой проф. Русько Ю. А.); проф. Щербаков А. В. (Геологический ин-т АН СССР).

**Перельман А. И.**

П27 Геохимия: Учеб. пособие для геолог. спец. ун-тов.— М.: Высш. школа, 1979.— 423 с., ил.

В пер.: 1 р. 70 к.

В пособии изложены основы современной геохимии. Характеристика теоретических вопросов увязана с практическими приложениями геохимии в решении проблем окружающей среды, минерального сырья, медицины и сельского хозяйства. Впервые подробно охарактеризованы техногенная миграция и техногенные системы. Дано представление о ноосфере, технофильности химических элементов, геохимии культурных ландшафтов, техногенезе в океане. Выделены вопросы региональной геохимии, проблемы регионально-геохимической дифференциации и геохимического картирования, вопросы геохимии рудных месторождений и геохимии отдельных элементов, геохимических особенностей отдельных эпох, а также закономерностей геохимического развития земной коры.

Книга может быть полезна геологам и другим специалистам, интересующимся геохимией.

П $\frac{20805—477}{001(01)—79}$ 79—79 1904020000 ББК 26.301
552

© Издательство «Высшая школа», 1979

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Две важнейшие проблемы нашей эпохи тесно связаны с геохимией. Это проблемы окружающей среды и сырьевых ресурсов. Почти 50 лет главное внимание геохимиков было направлено на вторую проблему, особенно на вопросы генезиса месторождений полезных ископаемых. Этим во многом определялась и структура пособий по геохимии, преобладание в них материала по физико-химической миграции элементов.

В середине нашего столетия приобрели большое значение геохимические методы поисков полезных ископаемых. Для разработки их теоретических основ наряду с изучением физико-химической миграции стал необходим анализ биогенной миграции. Наконец, в 60—70-е годы выдвинулась проблема окружающей среды, решение которой требует изучения также техногенной миграции. Следовательно, практические потребности диктуют необходимость обстоятельного освещения в учебном пособии по геохимии как физико-химической, так и биогенной и техногенной миграции. Такую задачу и поставил перед собой автор.

Пособие в первую очередь рассчитано на студентов-геохимиков и геологов разного профиля. Оно может быть полезно географам и представителям других специальностей, где геохимия уже используется или перспективно ее использование.

Свыше 25 лет преподает автор геохимические дисциплины в Московском университете и других вузах и на курсах повышения квалификации геохимиков — специалистов по поискам рудных месторождений. Этот опыт и побудил начать работу над предлагаемой книгой. В процессе ее написания возникли трудности, связанные с необходимостью охвата большого массива знания, выделением в нем главного. Необходимо было выделить несколько центральных положений, объединяющих комплекс рассматриваемых вопросов в целостную логическую систему. В соответствии с принципами, утвердившимися в геохимии (В. И. Вернадский, А. Е. Ферсман, А. А. Сауков и др.), в основу изложения автор положил проблему миграции химических элементов в земной коре. При характеристике факторов, влияющих на геохимические процессы, подчеркивается роль кларков элементов.

Автор разделяет взгляды А. А. Саукова и других геохимиков о важной роли исторического принципа в геохимии. Этот принцип используется при изложении многих вопросов. Важное значение придается и системному подходу — геохимической характеристике магматических, гидротермальных, биокосных и техногенных систем.

На основании изложенных выше методологических принципов выделены три основных направления современной геохимии — геохимия процессов, геохимия систем и геохимия элементов. Они определили структуру предлагаемого пособия, его разделение на части. Содержание отдельных глав также отражает изложенные выше общие установки.

Общеизвестно, что в основе геохимии лежат современные представления о строении атома, кристаллохимия, химическая термодинамика и т. д. Это обстоятельство, очевидно, и привело к включению во многие пособия по геохимии краткой характеристики соответствующих разделов фи-

зики и химии. Такой порядок изложения, несомненно, имеет свои преимущества, так как позволяет изложить данные разделы в том ракурсе, который необходим геохимику. Однако автор отказался от подобного плана построения книги. Включение разделов смежных наук неизбежно приводит к существенному сужению собственно геохимической информации. Не менее важна и принципиальная сторона вопроса: материал по смежным наукам нарушает стройность изложения, не создает у читателя четкого представления о предмете и внутренней логике геохимии. Это положение не распространяется на геологические науки, особенно в тех случаях, когда граница между ними и геохимией не установлена. Так, во многих учебных пособиях по геохимии освещается магматическая дифференциация, которая в том же аспекте излагается и в курсах петрологии в качестве предмета данной науки. Оставляя в стороне общенаучный вопрос о том, может ли быть одно и то же положение (например, реакционный принцип Боуэна) предметом различных наук, отметим, что здесь мы несомненно сталкиваемся с объективной реальностью, сложившейся в науках о Земле. Четкие критерии, позволяющие относить тот или иной вопрос к определенной геологической науке, часто отсутствуют. Поэтому автор при определении содержания книги исходил прежде всего из определения геохимии как науки об атомах, для которой характерен «атомарный уровень исследования». Учитывалось также исторически сложившееся положение в науке и другие критерии.

Полагаем, что все важные геохимические проблемы нашли освещение на страницах книги.

При работе над пособием возник вопрос и о порядке изложения материала прикладной геохимии: выделить ли его в самостоятельную часть и излагать после теоретических вопросов или совместить характеристику теоретических положений с их практическим применением. Автор пошел по второму пути, считая, что это дает возможность показать единство теории и практики. Естественно, что такой порядок изложения материала потребовал освещения некоторых общих принципов прикладной геохимии в первой части.

Важное значение автор придает связи геохимии с другими геологическими науками, рассматривая ее в системе наук о Земле. Геохимия имеет самые тесные контакты с науками, изучающими вещество Земли,— минералогией, литологией, петрографией, наукой о рудных месторождениях, гидрогеологией и т. д. Большое значение имеет также связь с тектоникой, исторической и региональной геологией, геоморфологией, четвертичной геологией и другими науками геологического цикла. Иначе говоря, для освоения геохимии необходима широкая общегеологическая база и вне этой базы автор не мыслит преподавание геохимии.

Сказанным ни в какой мере не умаляется огромное значение химии, которую геохимик должен знать. Однако так же, как использование статистики в общественных науках не делает их разделом теории вероятности, так использование химии не делает геохимию химической наукой.

Автор выражает самую искреннюю благодарность рецензентам, взявшим на себя нелегкий труд ознакомления с рукописью, — сотрудникам кафедры минералогии и геохимии геологического факультета Киевского университета доц. О. В. Зинченко, проф. Ю. А. Русько, доц. В. Т. Латыш и другим и доктору геолого-минералогических наук А. В. Щербакову. Их ценные замечания помогли улучшить книгу.

# I

# ПРЕДМЕТ ИСТОРИЯ МЕТОДОЛОГИЯ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ГЕОХИМИИ

Геохимия — история химических элементов нашей планеты.

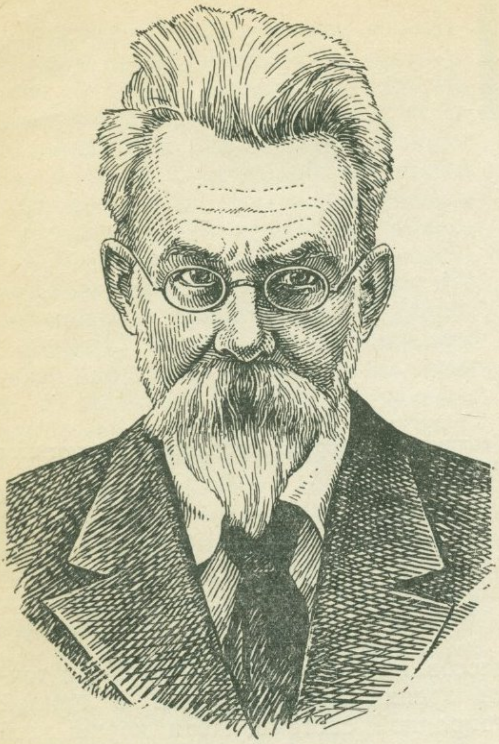
*В. И. Вернадский*

## ГЛАВА 1
## ПРЕДМЕТ, ИСТОРИЯ, МЕТОДОЛОГИЯ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ГЕОХИМИИ

Предмет геохимии — химические элементы, их поведение в земной коре и более глубоких оболочках планеты. Это *история атомов Земли.* Как самостоятельная отрасль науки геохимия оформилась в первом десятилетии XX в. в России, ее основателем был В. И. Вернадский (1863—1945).

Двадцатый век нередко именуют «атомным», и это справедливо не только потому, что в текущем столетии человечество овладело атомной энергией, но и в связи с прогрессом наук об атомах, проникновением идей современной атомистики в самые различные отрасли естествознания, развитием особого атомистического подхода — исследования природных процессов на «атомарном уровне», с точки зрения судьбы атома в данной природной системе. Хотя корни этой методологии уходят в глубь веков к Левкиппу (500—440 лет до н. э.), Демокриту (460—370), Эпикуру (341—270) и Лукрецию Кару (99—55), инструментом активного познания мира атом впервые стал в химии в начале XIX столетия после того, как Д. Дальтон разработал атомистическую теорию. Ф. Энгельс в «Диалектике природы» отмечал, что в химии новая эпоха начинается с атомистики.

В физику атомарный уровень исследования также проник в XIX столетии (кинетическая теория газов, в конце века — открытие электрона и радиоактивности). Развитие в XX в. современных представлений о сложном строении атома, об атомном ядре сделало физику признанным лидером естествознания и техники. Атомарный уровень исследования проник и в естественноисторические науки, определив появление новых научных направ-



В. И. Вернадский (1863—1945)

лений. К их числу относится и геохимия, которая изучает геологические процессы на атомарном уровне.

Другая особенность XX в.— развитие наук «на стыке» различных отраслей знания. Подобные гибридные науки используют для решения стоящих перед ними задач идеи, понятийный аппарат и методы разных, часто достаточно далеких друг от друга разделов естествознания (геофизика, биофизика, биохимия, молекулярная биология, биокибернетика и т. д.). Геохимия — также гибридная наука, она возникла на стыке химии и геологии.

Таким образом, в становлении геохимии нашли отражение две важные особенности современного естествознания: изучение природных явлений на атомарном уровне и возникновение гибридных наук. Геохимия — наука XX столетия.

## ИСТОРИЯ ГЕОХИМИИ

Обычно рождению науки предшествует длительный период ее предыстории, в который высказываются идеи, накапливаются факты, входящие позднее в арсенал данной науки. Такая предыстория была и у геохимии, самые отдаленные корни которой уходят к Теофрасту, Плинию и другим античным ученым. Однако это были лишь предположения, на смену которым в XVII—XIX вв. пришли опытные данные о химических процессах в земной коре и их осмысливание с позиций, которые мы теперь именуем геохимическими.

В XVII столетии англичанин Р. Бойль изучал химию атмосферы и природных вод, а голландец Х. Гюйгенс подошел к пониманию жизни как космического явления.

В XVIII столетии М. В. Ломоносов обосновал значение химии для геологии, дал объяснение процессам образования угля, нефти, торфа, трактовал ряд других геохимических проблем в своих знаменитых книгах «О слоях земных» и «О рождении металлов». Француз А. Лавуазье, покончив во второй половине столетия с теорией флогистона, заложил фундамент геохимии газов атмосферы, геохимии природных вод. Близки к геохимическим идеям были и французский натуралист Ж. Бюффон, русский минералог В. М. Севергин, славянский мыслитель Р. Бошкович, немецкий химик И. Рейли, польский врач и химик В. Снядецкий.

В XIX в. происходит дальнейшее развитие геохимических идей. Большое значение для накопления фактического материала по геохимии имел грандиозный труд шведского химика И. Берцелиуса в области химического

анализа горных пород, руд, минералов и вод. Он открыл торий, церий, селен, впервые получил в свободном состоянии кремний, титан, тантал, цирконий и т. д.

В этот же период — в первую половину столетия, немецкий ученый А. Гумбольдт много внимания уделял влиянию жизни на окружающую среду, а его соотечественники — химики К. Шпренгель и Ю. Либих и французы Ж. Дюма и Ж. Буссенго установили геохимическую роль растений. Эти работы послужили основой будущей биогеохимии.

В середине XIX столетия немецкими учеными К. Бишофом и И. Брейтгауптом, французом Эли де Бомоном были опубликованы крупные обобщения по химии земной коры. Они вплотную подошли к геохимии, рассматривая такие вопросы, как химический состав земной коры и круговорот веществ в ней. «В этих работах,— писал В. И. Вернадский,— мы имеем уже ясные и прочные корни основных данных геохимии. Если бы кто-нибудь мог в то время, скажем в 1850 г., охватить весь этот материал сразу, он дал бы нам уже тогда, в XIX веке, геохимию, сложившуюся, однако, лишь в XX веке.

Никто не мог этого дать благодаря своеобразной атмосфере геологической работы в то время» [1].

В те же годы стал употребителен термин «геохимия». Его появлением наука обязана швейцарскому химику Х. Шёнбейну, писавшему в 1842 г., что необходимо прежде, чем может идти речь о настоящей геологической науке, иметь геохимию, которая должна обращать внимание на химическую природу и происхождение масс, образующих земной шар.

Однако «геохимия» Шёнбейна — это совокупность знаний о химических процессах в земной коре, а не история атомов Земли. В таком широком понимании геохимия теряет определенность и охватывает многие разделы минералогии, петрографии, литологии и других геологических наук.

С разработкой Г. Р. Кирхгофом и Р. Бунзеном спектрального анализа в 1859 г. появляется возможность определения в горных породах ничтожных следов химических элементов. Спектральный анализ имел исключительно важное значение для геохимии.

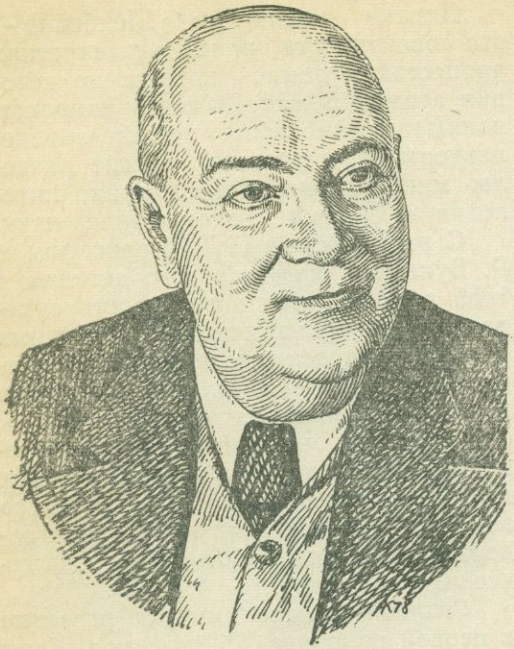
Огромное значение для становления геохимии имело открытие в 1869 г. Д. И. Менделеевым периодического закона. В трудах великого химика содержится и ряд собственно геохимических построений.

**Становление геохимии, ее развитие в первой половине XX столетия.** Годы рождения геохимии как самостоятельной науки — 1908—1911, место рождения — кафедра минералогии Московского университета, которой с 1891 г. руководил В. И. Вернадский.

Минералогию Вернадский трактовал как химию соединений земной коры и поэтому наряду с наблюдениями в природе большое значение придавал точному химическому анализу минералов. Вернадский широко использовал спектральный анализ для определения ничтожных количеств элементов в минералах и горных породах.

До работ Вернадского господствовало представление о минеральной форме нахождения химических элементов в литосфере. Считалось, что медь входит в состав халькопирита $CuFeS_2$ и других медных минералов, цинк — сфалерита $ZnS$ и т. д. Сколько меди или цинка находится в гранитах или базальтах, т. е. породах, не содержащих минералы этих элементов, было неизвестно, и сама постановка вопроса не представлялась актуаль-

[1] *Вернадский В. И.* Избр. соч., 1954, т. 1, с. 22.



А. Е. Ферсман (1883—1945)

ной. Господствующие методы анализа тоже не всегда позволяли решать данные вопросы. Поэтому, когда Вернадский стал с помощью спектрального анализа изучать содержание в горных породах цезия, рубидия, индия, таллия, висмута и других редких элементов, его работы оказались новаторскими. Философский склад ума ученого, замечательное умение видеть в единичных фактах проявление общих законов природы позволили ему создать представление о «неминеральной», «рассеянной» форме нахождения химических элементов. Вернадский пришел к выводу о всеобщем рассеянии химических элементов, о том, что «все элементы есть везде». С докладом на эту тему он выступил в 1909 г. на XII съезде русских естествоиспытателей и врачей. Ученый говорил: «В каждой капле и пылинке вещества на земной поверхности, по мере увеличения тонкости наших исследований, мы открываем все новые и новые элементы. Получается впечатление микрокосмического характера их рассеяния. В песчинке или капле, как в микрокосме, отражается общий состав космоса. В ней могут быть найдены все те элементы, какие наблюдаются на земном шаре, в небесных пространствах. Вопрос связан лишь с улучшением и уточнением методов исследования. При их улучшении мы находим Na, Li, Sr там, где их раньше не видели; при их уточнении мы открываем их в меньших пробах, чем делали раньше. История Ni, V, Au, U, He, иттроцеровой группы и т. д. приводит нас к одинаковым выводам. Они находятся всюду и могут быть всюду констатированы, они собраны в состоянии величайшего рассеяния» (Избр. соч., 1954, т. 1, с. 401).

В эти же годы внимание ученого привлекают природные газы, явление радиоактивности. Он все более преодолевает «минералогическое мышление», выбирая в качестве объекта исследования химический элемент. Таким образом *геохимия выросла из генетической минералогии*. Ее становлению способствовали открытия начала XX в., оформившие представление об атоме, как о вполне реальной и сложной природной системе.

Так, на смену гениальным догадкам древности, отдельным геохимическим построениям ученых XVIII и XIX вв. благодаря трудам Вернадского пришло четкое определение предмета новой науки, круга изучаемых ею проблем. Была завершена предыстория геохимии и началась собственная ее история.

Первый курс новой науки был прочитан в 1912 г. для студентов Народного университета им. А. Л. Шанявского в Москве талантливым учеником Вернадского, вместе с ним строившим здание геохимии, А. Е. Ферсманом (1883—1945).

После печально знаменитого разгрома в 1911 г. Московского университета царским министром просвещения черносотенцем Кассо Вернадский и Ферсман стали проводить свои исследования в Петербурге, в Российской Академии наук, действительным членом которой Вернадский стал в 1912 г., а Ферсман — в 1919 г. (он был одним из первых советских академиков).

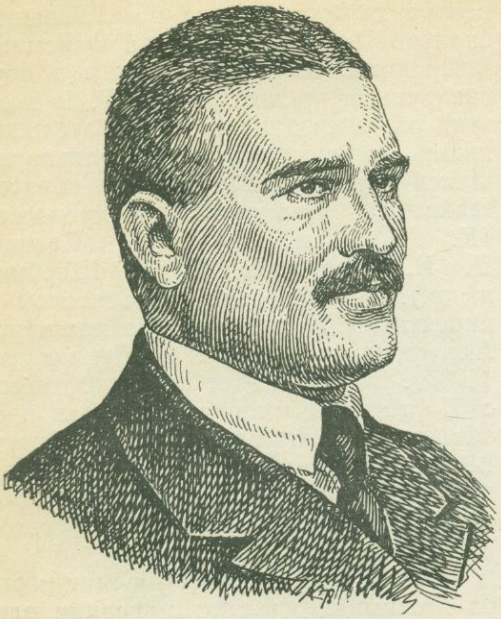
Уже в первые десятилетия развития геохимии выявилось практическое ее значение. В эти годы геохимия наиболее энергично развивалась именно в нашей стране, и СССР стал признанным лидером новой науки.

Если до первой мировой войны А. Е. Ферсман отмечал три научных центра развития геохимии (Петербург, Вашингтон, Тронхейм), то через 20 лет, в 1933 г., он насчитывал уже шесть таких центров: Ленинград, Осло, Геттинген, Фрейбург, Цюрих, Вашингтон.

В начале первой мировой войны выявилась сырьевая неподготовленность царской России. В связи с этим в Академии наук по инициативе В. И. Вернадского и других академиков в 1915 г. была создана Комиссия по изучению естественных производительных сил России (КЕПС). В работе КЕПС деятельное участие принимал А. Е. Ферсман. Реальные результаты работы КЕПС в первые годы были незначительными. Подлинный сдвиг в этой области произошел лишь после Великой Октябрьской социалистической революции и окончания гражданской войны.

Геохимические исследования А. Е. Ферсмана на Кольском полуострове в 20-х годах привели не только к выдающимся теоретическим результатам, но и к открытию крупнейших месторождений апатитов и другого сырья, а в дальнейшем и к созданию первого в мире горнопромышленного центра за полярным кругом. Большое значение имели экспедиции Ферсмана в Среднюю Азию, на Урал и в другие рудные провинции СССР. В ходе этих работ создавалась замечательная школа геохимиков, специализирующихся преимущественно в области геохимии эндогенных процессов (К. А. Власов, А. А. Сауков, Д. И. Щербаков, В. В. Щербина и др.). Ферсман был основателем и директором Геохимического института Академии наук СССР в Ленинграде (1930). В 1932 г. этот институт вместе с Институтом минералогии был преобразован в Ломоносовский институт. В 1933—1939 гг. Ферсман опубликовал четыре тома «Геохимии» — первое систематическое изложение этой науки.

Наибольшее внимание в этот период геохимики уделяют миграции элементов в растворах и расплавах, в которых элементы часто находятся в форме ионов. В связи с этим большое значение приобрели такие параметры ионов, как их размер (радиус) и заряд (валентность). Радиусы ионов для большинства элементов вычислил В. М. Гольдшмидт в 1926 г. Ученый доказал, что для вхождения химических элементов в кристаллическую решетку минералов решающее значение имеет именно размер ионов и атомов. На этой основе Гольдшмидт объяснил совместное нахождение магния и никеля в оливине, калия и свинца в ортоклазе и огромное количество других фактов изоморфизма, заложив основы *геохимии минералов*. Появилась возможность предсказывать ассоциации элементов в земной коре, направлять поиски, совершенствовать химическую технологию. Гольдшмидт сформулировал первый закон кристаллохимии и правила изоморфизма. Влияние его идей было столь велико, что основное развитие геохимии в 30-х и 40-х годах пошло по кристаллохи-



В. М. Гольдшмидт (1888—1947)

мическому или (шире) физико-химическому направлению, основы которого были заложены норвежским геохимиком [1].

В СССР крупный вклад в ионную концепцию внес А. Е. Ферсман. К работам в данном направлении он привлек молодого физико-химика А. Ф. Капустинского (впоследствии члена-корреспондента Академии наук СССР), сформулировавшего второй закон кристаллохимии.

Много внимания в эти годы привлекает и проблема среднего содержания элементов в земной коре и других природных системах (исследования Ф. У. Кларка с сотрудниками в США, В. М. Гольдшмидта в Норвегии и Германии, Ф. Панета в Англии и И. и В. Ноддаков в Германии, В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана в СССР). Общий анализ этой проблемы дан в первом и третьем томах «Геохимии» Ферсмана.

В начале 20-х годов в СССР возникла *региональная геохимия,* основателем которой был Ферсман.

В 20-х годах в СССР начались исследования в области *геохимии осадочных пород и руд,* главным образом фосфоритов, медных и железных руд (Я. В. Самойлов, Л. В. Пустовалов, А. В. Казаков и др). Важное значение приобрели в 30—40-е годы исследования *геохимии процессов выветривания и коры выветривания.* В СССР возникли две научные геохимические школы, одна из которых изучала современную кору выветривания (Б. Б. Полынов), а другая — древнюю (И. И. Гинзбург).

В начале 20-х годов В. И. Вернадский заложил основы *биогеохимии* — науки о геохимической роли организмов. В 1923 г. в Академии наук он основал небольшой отдел («Биогел»), который в 1929 г. превратился в «Биогеохимическую лабораторию». Наибольшее значение имели труды Вернадского «Биосфера» (1926), «Очерки геохимии» (1927), «Биогеохимические очерки» (1940). Биогеохимическая лаборатория регулярно публиковала свои труды, среди которых особенно интересны были исследования А. П. Виноградова о химическом составе организмов моря (1935—1944). Под влиянием трудов Вернадского биогеохимические иссле-

[1] Личная судьба Гольдшмидта была тяжелой. Его выдающиеся исследования послужили основанием для приглашения его в 1929 г. из Норвегии в Геттинген, где в его распоряжение был предоставлен научно-исследовательский институт с новейшим по тем временам оборудованием. В Институте за несколько лет были выполнены ценнейшие исследования, начала формироваться научная школа. Приход гитлеровцев к власти вынудил Гольдшмидта в 1935 г. эмигрировать из Германии, прекрасная научная школа была обезглавлена и разгромлена. В эмиграции ученый не смог организовать исследования в былом объеме. Он скончался в 1947 г.

дования стали проводиться во Франции, США и других странах. Объем их был незначителен.

В начале 30-х годов в СССР в значительной мере под влиянием монографии В. И. Вернадского «История природных вод» (1933—1936) стал формироваться новый раздел геохимии — *геохимия природных вод.* Был основан специальный Гидрохимический институт (1921), сотрудники которого в первые годы занимались методами анализа вод и грязей, а в дальнейшем стали много внимания уделять геохимическим вопросам (О. А. Алекин, Г. С. Коновалов, Е. В. Посохов и др.).

В. И. Вернадский доказал, что все природные воды связаны между собой и в совокупности представляют единую систему — гидросферу Земли. Это положение Вернадского послужило теоретическим основанием для разработки указанного раздела геохимии, который пока не получил общепринятого наименования. О. А. Алекин предложил использовать термин *«гидрохимия»*; он отметил «двойственный» характер гидрохимии, являющейся разделом и геохимии и гидрологии. Некоторые авторы в том же смысле используют термин *«гидрогеохимия»* (В. С. Самарина). Однако чаще к гидрогеохимии относят только геохимию подземных вод (А. М. Овчинников, Е. В. Посохов, П. А. Удодов и др.).

В качестве особого научного направления оформилось изучение соляных озер и подземных рассолов на основе физико-химических идей Я. Вант-Гоффа и Н. С. Курнакова. Этот раздел науки Ферсман предложил именовать *геохимией галогенеза.*

В 20-х годах Ферсман начал заниматься *геохимией техногенеза,* однако этот комплекс вопросов не привлек внимание и не оформился в самостоятельное научное направление.

Успехи теоретических исследований послужили толчком к развитию в СССР в середине 30-х годов *геохимических методов поисков полезных ископаемых* (Н. И. Сафронов, А. П. Соловов, В. А. Соколов).

**Геохимия в эпоху научно-технической революции (НТР).** В эпоху НТР проблема минерального сырья приобрела исключительно важное значение. Выявилась потребность в германии, уране, бериллии, литии и других редких элементах, которые ранее практически не использовались промышленностью. Резко возросла добыча и распространенных элементов.

В шестидесятые годы особо актуальной стала проблема загрязнения окружающей среды. Теоретической основой решения обеих проблем во многом явились идеи и методы геохимии. Поэтому во второй половине XX столетия началось особенно быстрое развитие геохимии. Сильно расширился фронт работ, началась подготовка специалистов-геохимиков разного профиля.

Вместо шести основных центров развития геохимии в 1933 г.— множество центров в разных странах в 1978 г. В системе Академии наук СССР созданы крупный Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского в Москве и Институт геохимии им. А. П. Виноградова в Иркутске. В республиканских академиях наук также организованы институты геохимии (на Украине, в Белоруссии и др.). Геохимическая тематика занимает видное место в работе других академических и отраслевых институтов (в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов — ИМГРЭ и Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии — ИГЕМ в Москве, во Всесоюзном геологическом институте —

ВСЕГЕИ в Ленинграде и т. д.). Геологическая служба СССР располагает многими геохимическими партиями. В университетах созданы кафедры геохимии.

Развиваются геохимические исследования в Чехословакии, ГДР, Венгрии и других странах социалистического содружества, а также в развивающихся странах, например в Индии.

Крупные исследования по геохимии проводятся в США (институты Карнеги и Скриппса, Гарвардский, Калифорнийский, Чикагский и другие университеты, технологические институты, учреждения геологической службы и др.). Центры развития геохимии сложились в Англии, Канаде, Японии, ФРГ, Франции и других развитых капиталистических странах.

Геохимическая тематика стала играть видную роль в работах геологических конгрессов, организованы международные ассоциации геохимиков. В 1971 г. в Москве состоялся Международный геохимический конгресс, созванный Академией наук СССР и Международной ассоциацией геохимии и космохимии. С 1950 г. выходит международный журнал «Geochimica et Cosmochimica Acta», издающийся в Лондоне, с 1956 г. АН СССР издает журнал «Геохимия».

Быстро развиваются традиционные направления геохимии — изучение геохимии магматических, гидротермальных и гипергенных процессов. Все большую роль в исследованиях играют методы физической химии, особенно термодинамики. *Физическая геохимия* оформилась в качестве самостоятельного направления.

Энергично развивается биогеохимия и связанные с ней разделы. Оформились в самостоятельные направления *органическая геохимия* (геохимия органического вещества), *геохимия нефти и газа,* намечается создание *палеобиогеохимии.* Запросы практики привели к широким исследованиям по *геохимии редких элементов,* которая уже начинает расчленяться на самостоятельные направления. Самостоятельными геохимическими науками с большим объемом фактического материала стали гидрохимия и гидрогеохимия. Выделилась *геохимия океана.*

На одно из первых мест выдвинулась *геохимия изотопов* (радиогенных и нерадиогенных), изотопные методы ныне применяются во многих науках о Земле. На стыке ландшафтоведения и геохимии возникла *геохимия ландшафта.* Развиваются все разделы прикладной геохимии, причем геохимические методы поисков полезных ископаемых имеют все признаки самостоятельной прикладной науки (большой объем фактического материала, самостоятельный понятийный аппарат и оригинальные методы исследования, развитая теория и т. д.).

Как и в других науках, огромный рост фактического материала вызвал в геохимии перепроизводство информации, особенно заметное в прикладной геохимии. Общий объем информации в этой области за 15 лет превысил 1 млрд. данных, которые еще не полностью осмыслены и интерпретированы. Однако перепроизводство информации относительно — оно возникло в результате нарушения оптимального соотношения между накоплением фактического материала и его теоретическим осмысливанием. Для преодоления перепроизводства информации нарастающей лавине фактов должен быть противопоставлен более высокий уровень теоретического обобщения.

Важную роль в обработке фактического материала в последние годы играют ЭВМ, наметилась также сильная тенденция к математизации геохимии — построению математических моделей процессов, использованию кибернетических и прочих методов.

Развитие геохимии происходит в тесной связи с другими геологическими науками, физикой, химией, биологией, математикой. Геохимия много получает от этих наук и в свою очередь помогает решать задачи, стоящие перед ними.

## МЕТОДОЛОГИЯ ГЕОХИМИИ

В эпоху НТР, когда наука все больше становится непосредственной производительной силой и развивается очень быстро, вопросы методологии приобретают особенно большое значение. Различные стороны этой проблемы освещены во многих публикациях советских ученых. Весьма актуальна данная проблема и для геохимии — для развития ее ведущих разделов, организации науки, ее связи с практикой, постановки преподавания.

Современная геохимия включает в себя ряд самостоятельных наук, в связи с чем ее следует рассматривать как систему наук, часть еще более крупной системы — системы геологических наук.

В основе методологии геохимии лежат общие положения диалектического материализма, философии естествознания и науковедения. Приложение этих принципов к конкретным проблемам геохимии и составляет ее собственную методологию.

Главная особенность методологии геохимии, установленная В. И. Вернадским и А. Е. Ферсманом, была отмечена выше — изучение геологических процессов на атомарном уровне, с точки зрения судьбы атома в данной системе. Поэтому основная задача геохимии — изучение миграции атомов в земной коре и по возможности в Земле в целом. В результате миграции происходит концентрация элементов, в частности образование месторождений полезных ископаемых. Миграция приводит и к рассеянию элементов, уменьшению их содержания в данной системе. Изучение противоположных сторон миграции — концентрации и рассеяния химических элементов — и является одной из важных особенностей методологии геохимии.

Учение о процессах концентрации — одна из теоретических основ науки о рудных месторождениях. Изучение рассеяния приобрело наибольшее значение при геохимических поисках полезных ископаемых, в борьбе с загрязнением окружающей среды.

Автор предложил выделять четыре основных вида миграции химических элементов в соответствии с формами движения материи [1]:

1) механическую, 2) физико-химическую, 3) биогенную (связанную с деятельностью живых организмов) и 4) техногенную (связанную с социальными процессами).

В первой половине XX столетия при анализе каждого процесса выяснялось, как изменяется вещество, т. е. как перемещаются химические элементы и как изменяется энергия, иными словами — изучение миграции велось на *вещественно-энергетическом уровне.*

В последние десятилетия — годы бурного развития теории информации выявился третий аспект изучения миграции — *информационный.* Информация ныне трактуется как одно из фундаментальных научных понятий того же ранга, что и вещество, энергия, пространство, время.

Понятие информации распространяется не только на социальную область,

---

[1] Вопрос о формах движения материи, как известно, усиленно дискутируется в философии: ставится вопрос о существовании особой геологической формы движения, географической, ядерно-физической и т. д. Ввиду сложности и неясности многих вопросов в основу классификации миграции в предлагаемой книге положено деление Ф. Энгельсом всех форм движения на механическую, физическую, химическую, биологическую и социальную.

но и на явления жизни (например, ядра клеток — хранители наследственной информации) и на неорганическую природу. Анализ геохимических процессов с информационных позиций приобретает большое значение.

Миграция происходит под влиянием большого числа противоречивых факторов, нередко носящих случайный характер. Таково, например, распределение химических элементов в гранитах и других изверженных породах. Это дает основание рассматривать процессы миграции как вероятностные и широко использовать при их изучении теорию вероятности и математическую статистику. В то же время многие явления миграции, особенно ведущие к концентрации элементов, являются детерминированными и при их количественном анализе необходимо использовать другой математический аппарат, например, дифференциальные уравнения. Правильнее будет сказать, что в любом процессе имеется как вероятностная, так и детерминированная составляющая, однако в одних случаях преобладает первая («вероятностные процессы»), а в других — вторая («детерминированные процессы»).

Совокупность сведений о процессах миграции рационально выделить в особый раздел геохимии — *геохимию процессов миграции (геохимию процессов),* который состоит из самостоятельных направлений — геохимии магматических, гидротермальных, гипергенных и других процессов.

Миграция может изучаться и в ином, *системном* аспекте. Хорошо известно, что земная кора и Земля в целом резко неоднородны. Они расчленяются на системы различного ранга. Поэтому для методологии геохимии важное значение имеют системный подход и общая теория систем. К системам относятся и Земля в целом, и земная кора, гидросфера, атмосфера, артезианский бассейн, почва, кора выветривания и т. д. Характерная особенность систем заключается в наличии противоположных процессов, связывающих отдельные их части в единое целое.

Следует особо подчеркнуть, что геохимия изучает не особые «геохимические системы», а те же системы, что и другие науки о Земле. Специфика геохимического подхода состоит в изучении систем на атомарном уровне. Эта задача составляет содержание второго крупного раздела нашей науки, который можно назвать *геохимией систем.* И в этом разделе обособились самостоятельные научные направления — геохимия океана, геохимия ландшафта, геохимия минералов и др.

При изучении систем, как и при изучении процессов, необходимо исследовать их вещество, энергетику, информацию. Информационный подход приобретает здесь особенно большое значение, так как с ним связаны такие чрезвычайно важные показатели, как сложность, упорядоченность, структурная устойчивость, самоорганизация, обратная связь, центр и др.

Одной из основных характеристик систем является структура, т. е. совокупность их составных частей и способ связи между ними. Связи можно классифицировать по среде, в которой они осуществляются (водные, воздушные, биотические и прочие), и по характеру взаимодействия между телами. В последнем случае различают прямые и обратные связи.

*Прямая связь* широко распространена в системах земной коры, ее примером служит влияние солнечного излучения на процессы земной поверхности, состава сульфидных руд на формирование зоны окисления сульфидных месторождений (обратное влияние процессов окисления на формирование первичных руд, понятно, исключается), радиоактивного распа-

да на концентрацию в земной коре свинца, аргона и других продуктов распада (последние не влияют на радиоактивность!).

Глубокому анализу понятия *«обратная связь»,* а главное его широкому использованию наука обязана кибернетике, которая под обратной связью понимает воздействие управляемого процесса на управляющий орган, или, что то же самое, влияние выходного сигнала системы на ее рабочие параметры.

Обратная связь *положительна,* когда результат процесса усиливает его и система удаляется от исходного состояния. Например, появление ледников увеличивает лучеиспускание с земной поверхности и способствует дальнейшему охлаждению, увеличению площади оледенения. Здесь часто действует экспоненциальный «закон лавины».

Обратная связь *отрицательна,* когда результат процесса ослабляет его и стабилизирует систему, восстанавливает ее исходное состояние. Так, в эпохи вулканизма в атмосферу выделяется огромное количество $CO_2$, благоприятствующего потеплению климата и улучшающего воздушное питание растений — фотосинтез. Это усиливает углеобразование и карбонатообразование в морях, приводит к изъятию значительной части избыточной $CO_2$ из атмосферы и восстановлению исходного состояния. Отрицательная обратная связь определяет явление *саморегулирования:* всякое отклонение от стационарного состояния вызывает такие процессы, которые возвращают систему в исходное состояние. В физической химии это положение обосновывается законами термодинамики и носит название принципа тормозящего противодействия Ле-Шателье. Общая теория систем распространяет его на любые системы, именуя *«обобщенным принципом Ле-Шателье»: всякая система подвижного равновесия стремится измениться таким образом, чтобы эффект внешнего воздействия был минимальным.*

Во многих системах можно выделить так называемый *структурный центр,* т. е. часть, определяющую своеобразие системы. Подобные системы именуются *централизованными.* К ним, например, относятся солнечная система (центр — Солнце), разрушающиеся на земной поверхности рудные месторождения (центр — первичные руды), горнообогатительный комбинат (центр — управление ГОКа) и т. д. В земной коре существуют и *нецентрализованные системы,* а также *бицентрические* и *полицентрические.* С изучения центра должно начинаться исследование системы. Это одна из существенных особенностей методологии геохимии («принцип централизации»).

Следовательно, при изучении геохимии систем необходимо выявлять характерные для них прямые и обратные связи (положительные и отрицательные), анализировать явления саморегуляции, оценивать целостность, упорядоченность, централизацию и другие информационные показатели.

При системных исследованиях большое значение имеют методы общей теории систем, теории информации, кибернетики, использование ЭВМ.

По уровню организации материи системы располагаются в ряд — от более простых к более сложным, причем критерием сложности (с точки зрения автора) являются формы движения материи. В результате системы, изучаемые в геохимии, разделяются нами на три основных типа.

1. *Абиогенные системы,* в которых протекают только процессы механической и физико-химической миграции. Это магматические очаги в земной коре и мантии, гидротермальные си-

стемы, многолетнемерзлые толщи пород, отдельные минералы и многие другие.

2. *Биокосные системы,* для которых характерны биогенная миграция, тесное взаимопроникновение живых организмов и неорганической («косной») материи. В этих системах развиваются явления механической и физико-химической миграции, но определяющее значение имеет биогенная миграция. Примерами биокосных систем служат почва, кора выветривания, природный ландшафт, мировой океан, река и т. д. Самая крупная биокосная система — биосфера, т. е. вся область, населенная живыми организмами. Она включает в себя тропосферу, мировой океан, ландшафты суши и верхнюю часть литосферы мощностью в сотни и тысячи метров.

3. *Техногенные системы* с ведущим значением техногенной миграции (хотя в них имеют место и все остальные виды миграции). К техногенным системам относятся промышленные предприятия, города, транспортные артерии, колхозы с закрепленной за ними землей.

В результате миграции в системах наблюдается закономерное изменение содержания химических элементов, формируется *геохимическая зональность:* система расчленяется на химически различные части — геохимические зоны, подзоны, горизонты и т. д. Зональность бывает разных порядков: от грандиозной вертикальной зональности Земли как планеты (металлическое ядро — силикатная кора) до зональности в пределах рудного месторождения, коры выветривания, почвы и еще более мелкой «микрозональности» в пределах отдельного минерала, конкреции и т. д. Различают *латеральную (субгоризонтальную) зональность,* примером которой может служить зональность осадков в водоеме в направлении от берега к его центру, зональность околорудного изменения пород в гидротермальных системах, широтные геохимические зоны на земной поверхности и т. д., и *вертикальную зональность,* связанную с изменением химического состава и свойств в субвертикальном направлении (характерна для рудных жил, коры выветривания, почв, илов, артезианских бассейнов, озер, морей, океанов и т. д.). Изучение геохимической зональности — важная задача геохимии систем, один из ведущих методологических принципов этого раздела геохимии.

Помимо изучения отдельных процессов и систем существует и третий аспект геохимического исследования — это *геохимия отдельных элементов,* объектом исследования которой служит конкретный химический элемент, его миграция в разных процессах и системах. Данный раздел геохимии включает в себя несколько направлений: геохимию редких элементов, геохимию газов и др.

Итак, различия трех аспектов геохимического исследования сводятся к следующему.

В *геохимии процессов* изучается миграция химических элементов в определенном процессе, который распространен в различных частях земной коры, в разных системах. Например, выветривание полевых шпатов развивается и в почвах, и в корах выветривания, и в водоносных горизонтах, и в илах и т. д.

В *геохимии систем* изучается миграция химических элементов в различных системах, для которых характерны противоположные взаимосвязанные процессы. Например, в гидротермальных системах протекают растворение, осаждение, разложение вмещающих пород, диффузия и т. д.

В *геохимии элементов* изучается поведение конкретного элемента в разных процессах и системах.

В былые геологические эпохи миграция протекала не так, как сейчас (бóльшая роль вулканизма, иной состав атмосферы и гидросферы в докембрии и т. д.). Поэтому историзм является важнейшим методологическим принципом геохимии. Важность подобного подхода подчеркивали В. И. Вернадский и А. Е. Ферсман, а А. А. Сауков предложил выделить «историческую геохимию» в самостоятельный раздел науки. Историко-геохимический анализ необходим при изучении большинства проблем геохимии. Можно говорить об исторической геохимии определенных процессов (особенности миграции в прошлые эпохи), об исторической геохимии систем (геохимия океана в докембрии, геохимия древней коры выветривания и т. д.), исторической геохимии элементов (особенности миграции фосфора в нижнем палеозое, своеобразие геохимии калия в пермском периоде и т. д.). Иначе говоря, *историзм — руководящий принцип геохимических исследований.*

3702

Не менее важно изучение пространственных геохимических закономерностей, которыми занимается региональная геохимия. Региональный аспект возникает при изучении любых процессов и систем, поэтому региональная геохимия является составной частью различных разделов и направлений геохимии. Это не исключает развития региональной геохимии как самостоятельного научного направления, занимающегося геохимическим изучением всех процессов и систем определенной части земной коры (геохимия материков, провинций, стран и т. д.).

Огромное разнообразие процессов и систем, изучаемых геохимией, естественно выдвигает задачу их классификации. Большое значение приобрели геохимические классификации химических элементов, природных вод, рудных месторождений и т. д. Решение вопросов классификации связано с философским подходом и понятием о прерывности (дискретности) и непрерывности. Прерывность (дискретность) характерна для главных объектов изучения геохимии — атомов, химических элементов. Так, элемент может быть или кальцием, или натрием, и никакие промежуточные формы, переходные между Ca и Na, невозможны. Систематика и классификация подобных объектов также имеет дискретный характер, и в этом случае принцип систематики вполне адекватен природе классифицируемого объекта. Именно в данной области классификация достигла наибольших успехов, примером чему служит периодическая система Д. И. Менделеева.

Однако для земной коры очень характерна и непрерывность — существование между объектами исследования постепенных плавных переходов. Примерами могут служить содержание Ca и Na в плагиоклазах, pH и другие параметры вод (возможны любые значения, образующие непрерывный ряд), «типы» почв, горных пород, вод, ландшафтов и т. д., для которых характерны постепенные переходы в пространстве, промежуточные представители. Непрерывность также характерна для электрического, магнитного и других геофизических полей. Лучшее представление о распределении параметров данных полей дает их изображение с помощью изолиний. Иногда говорят и о «геохимическом поле».

Геохимическое поле обычно получают при опробовании по определенной сетке какой-либо части пространства (планшета съемки и т. д.). В этом случае так же, как и при изучении геофизических полей, возможно проведение изолиний (содержания элементов в почвах, породах, водах, растениях и т. д.).

Для систем с непрерывным распределением элементов использование дискретных понятий и терминов при классификации, т. е. выделение типов, классов, видов и т. д., содержит элемент условности. Лишь крайние члены непрерывного ряда могут быть отнесены к определенному таксону классификации (типу, классу и т. д.). Поэтому при изучении систем с непрерывным распределением признаков возникают затруднения с их классификацией — невозможностью отнесения к определенному виду, типу и т. д. Приходится выделять промежуточные единицы классификации, вводить условные границы (не вытекающие из природы явления). Так, при классификации природных вод по минерализации пресными считаются воды, содержащие до 1,0 г ионов на 1 кг воды, солоноватыми — 1—25 г и т. д. Следует подчеркнуть, что причина затруднений связана не с субъективным фактором — несовершенством классификации, а с объективной причиной — природой объектов, непрерывностью их распределения. Иначе говоря, принцип классификации, исходящий из существования дискретных единиц, здесь не адекватен природе классифицируемого объекта, для которого характерно непрерывное распределение.

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ ГЕОХИМИИ (ПРИКЛАДНАЯ ГЕОХИМИЯ)

Теоретические представления геохимии используются при решении практических проблем, связанных с минеральным сырьем, здравоохранением, сельским хозяйством, охраной среды.

Важнейшими понятиями прикладной геохимии служат «геохимическое поле», «геохимическая аномалия», «геохимический фон». Их определения приводится по А. П. Соловову. *Геохимическое поле* — пространство, характеризуемое количественными содержаниями химических элементов. Среднее (модальное) содержание химического элемента в пределах геохимически однородной системы (участка) представляет собой *геохимический фон* данной системы (участка). Область фоновых содержаний нередко именуется *нормальным геохимическим полем. Геохимическая аномалия* представляет собой область содержаний химического элемента или численных значений других геохимических показателей (pH, Eh и т. д.) на заданном уровне, отличающихся от геохимического фона. Аномалии могут быть глобальными, региональными, локальными, точечными и т. д. К геохимическим аномалиям принадлежат и рудные месторождения. Различают положительные (выше фона) и отрицательные (ниже фона) аномалии.

Наиболее разработано применение геохимии при поисках полезных ископаемых. Соответствующий раздел геохимии оформился в самостоятельную прикладную науку.

**Геохимические методы поисков полезных ископаемых.** В результате концентрации элементов образуются месторождения полезных ископаемых. Та часть поля концентрации, в которой содержание элементов достигает величин, допускающих их эксплуатацию, называется *рудным телом* или *залежью полезного ископаемого,* а само вещество с кондиционным содержанием элемента — *рудой.* Остальная часть поля концентрации именуется *первичным геохимическим ореолом месторождения.* Он, следовательно, образовался одновременно с рудным телом и в результате тех же процессов. Реже для первичного ореола характерны пониженные, по сравнению с рудовмещающими породами, содержания рудных и сопутствующих элементов. Граница между рудным телом и первичным ореолом место-

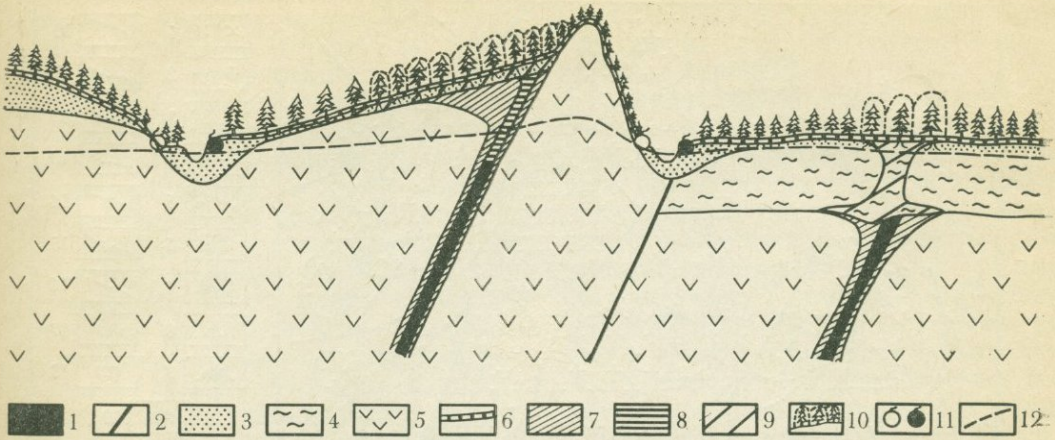



Рис. 1. Геохимические методы поисков рудных месторождений:

*1* — рудное тело; *2* — разлом; *3* — пески, супеси, суглинки; *4* — глины; *5* — рудовмещающие формации; *6* — почва; *7* — ореол в коренных породах (первичный, вторичный); *8* — зона окисления; *9* — вторичный литохимический ореол в рыхлых отложениях и почвах; *10* — биогеохимический ореол, *11* — источник с фоновым содержанием индикаторных элементов и с аномальным содержанием индикаторных элементов; *12* — уровень грунтовых вод

рождения определяется требованиями промышленности. Например, в конце XIX в. в США перерабатывались медные руды с содержанием металла более 5%, и прилегающие породы, содержащие первые проценты меди, представляли первичный ореол. В середине XX в. перерабатывались уже руды с 1% меди, и то, что ранее считалось первичным ореолом, стало рудой. Линейные размеры первичных ореолов измеряются десятками, сотнями и тысячами метров, причем нередко ореол достигает земной поверхности, в то время как рудное тело расположено на глубине (рис. 1).

Под влиянием гипергенных процессов рудные тела и первичные ореолы подвергаются выветриванию и денудации. В результате почва, кора выветривания, континентальные отложения вблизи месторождения обогащаются рудными элементами и их спутниками. При выщелачивании руд и ореолов элементы поступают в поверхностные и подземные воды. Растения также накапливают рудные элементы, повышается их содержание и в животных. Так возникает поле повышенной концентрации элементов в ландшафте, образующее *вторичный* (эпигенетический) *ореол рассеяния.* По среде проявления различают вторичные ореолы в почвах и породах — *литохимические,* в водах — *гидрогеохимические,* атмосфере — *атмохимические* и организмах — *биогеохимические.* Размеры вторичных ореолов достигают сотен и тысяч метров. Содержание индикаторных элементов в литохимических ореолах может лишь незначительно отличаться от их содержания во вмещающих породах, причем искомые элементы в подавляющем большинстве случаев находятся в неминеральной форме (адсорбированы глинами и т. д.). Определяя содержание химических элементов в горных породах, во всех компонентах ландшафта — почвах, рыхлых отложениях, водах, растениях, атмосфере, можно обнаружить первичный или вторичный

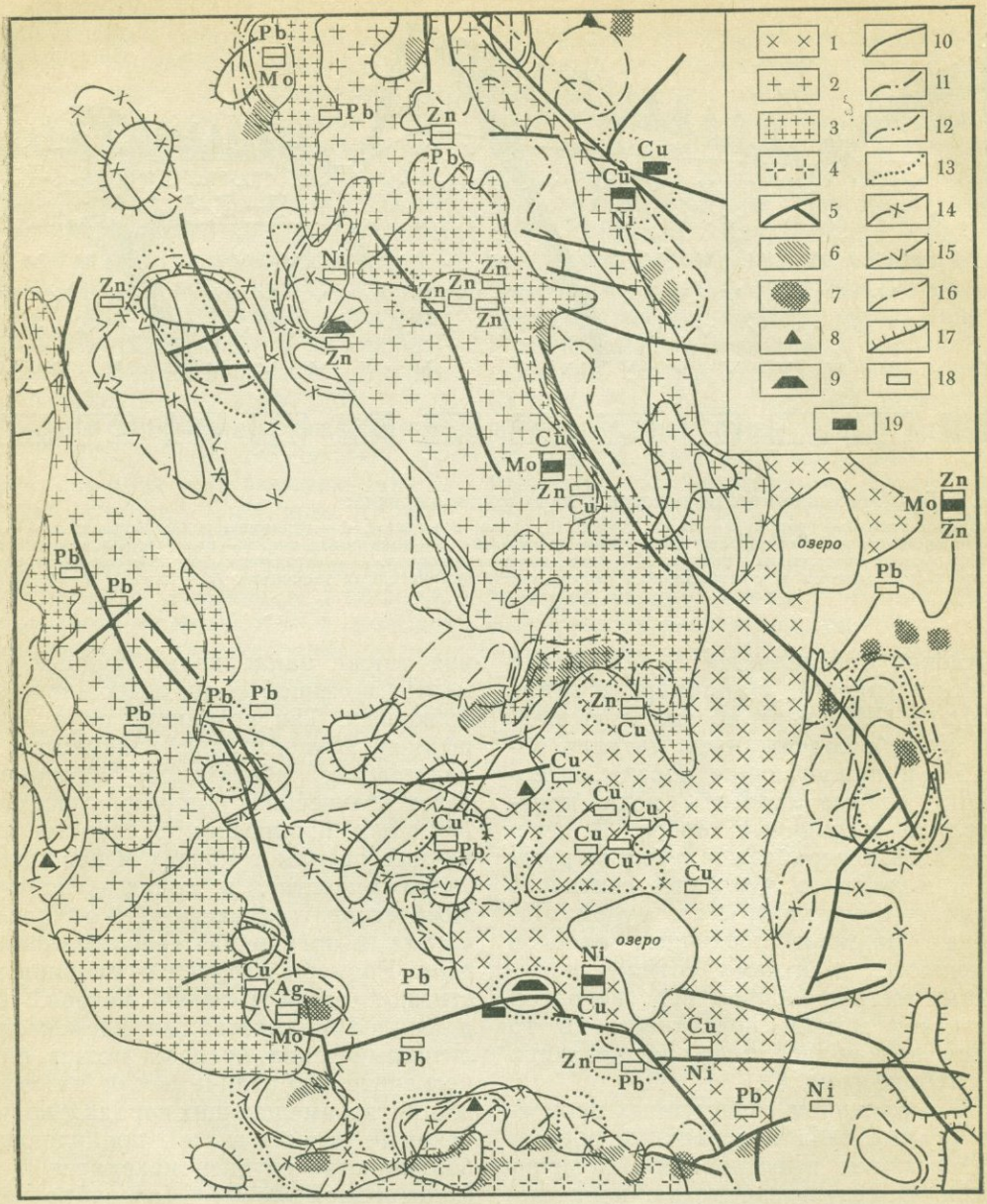



Рис. 2. Схема аномальных концентраций и первичных ореолов одного из районов Казахстана (по М. И. Толстому). (Упрощено):

*1* — первая интрузивная фаза, биотито-роговообманковые граниты, гранодиориты, тоналиты, диориты, *2—4* — вторая интрузивная фаза (*2* — граниты, *3* — аплитоидные граниты, *4* — гранит-порфиры); *5* — тектонические нарушения; *6* — участки ороговикования; *7* — вторичные кварциты; *8—9* — рудопроявления (*8* — железа, *9* — меди); *10—17* — контуры ореолов рассеяния (*10* — бария, *11* — марганца, *12* — ванадия, *13* — меди, *14* — иттрия, *15* — иттербия, *16* — стронция, *17* — циркония); *18—19* — точки повышенных (в %) концентраций (*18* — меди от 0,005 до 0,01, Mo, Pb, Ni — от 0,001 до 0,005, Zn — от 0,01 до 0,05, *19* — Cu>0,01, Pb, Mo, Ni>0,05, Zn>0,05)

ореол, а по нему и само месторождение. Подобные *методы* поисков и получили наименование геохимических. По объекту опробования они разделяются на четыре основных вида: литохимические, гидрогеохимические, биогеохимические и атмохимические (газовые) методы (рис. 1).

Наибольшее распространение получили литохимические поиски, основанные на исследовании закономерностей распределения химических элементов в горных породах и почвах. Один из распространенных вариантов литохимических поисков состоит в следующем: на площади поисков разбивается сеть профилей (например, при поисках в масштабе 1 : 50 000 через 500 м). На каждом профиле через 50 м отбирается образец почвы, который анализируется приближенно-количественным спектральным анализом на 30—40 элементов. Для отдельных элементов составляются карты изоконцентрат, а обработка данных с помощью математической статистики позволяет выделить геохимические аномалии (рис. 2). При этом важное значение приобрела проблема выделения и усиления полезного сигнала, отделения его от случайных флуктуаций — «шума». Эта задача решается различными методами.

Геохимические аномалии разделяются на *рудные* (связанные с оруденением) и *безрудные* (не имеющие связи с оруденением). Если на основе комплекса признаков установлена рудная природа аномалии, то она может быть вторичным ореолом рассеяния месторождения. В СССР с помощью литохимической съемки масштаба 1 : 50 000 открыты многие рудные месторождения. Только в Казахстане в данном масштабе заснято свыше 600 000 км², проанализировано более 60 млн. проб. Литохимические поиски нашли широкое применение также в Австралии, США, Канаде и других странах. Менее распространены гидрогеохимические, биогеохимические и газовые поиски.

**Использование геохимии при прогнозировании, разведке и эксплуатации месторождений.** Одна из важнейших практических задач всех геологических наук состоит в выборе района для поисков месторождений, т. е. в ответе на вопрос, где искать. Эта задача решается комплексом методов, существенный вклад в ее решение вносит и геохимия с помощью геохимических критериев оруденения. Они весьма разнообразны и будут освещены в последующих разделах.

Практическое значение геохимии для прогнозирования месторождений полезных ископаемых особенно подчеркивал А. Е. Ферсман. Это была первая область практического приложения геохимии.

Геохимические идеи и методы используются также при разведке и эксплуатации месторождений. В ряде случаев они открывают принципиально новые возможности производства (использование подземного выщелачивания при добыче руд и др.).

**Геохимия и здравоохранение.** Здоровье человека во многом определяется содержанием химических элементов в окружающей среде — почве, воде, атмосфере, продуктах питания. Существуют оптимальные содержания, нарушение которых приводит к заболеваниям. Так, при недостатке йода в ландшафте или пище развивается эндемический зоб (особенно в горных районах), при дефиците фтора в питьевой воде — кариес зубов, при избытке фтора — флюороз, при избытке молибдена в воде — подагра и т. д. Задача геохимии состоит в изучении законов распределения химических элементов в ландшафтах и, таким образом, в предоставлении медицине исходных данных для выяснения причин заболеваний, разработки их профилак-

тики и методов лечения. Подобные исследования в СССР развиваются с середины 30-х годов и в настоящее время получили значительное распространение. Весьма перспективно использование геохимии в курортном строительстве, при изучении долголетия и других проблем медицины.

**Геохимия и сельское хозяйство.** Многие болезни культурных растений и домашних животных также связаны с дефицитом или избытком химических элементов в окружающей среде. Известны болезни животных и растений, обязанные дефициту или избытку кальция, меди, кобальта, бора, свинца, селена и других элементов. Как и люди, домашние животные болеют эндемическим зобом, кариесом, флюорозом и т. д.

Геохимические исследования актуальны в мелиорации (особенно при орошении), при применении удобрений и минеральной подкормки животных, при решении других вопросов сельского хозяйства.

**Геохимия и химическая технология.** Изучая законы распределения химических элементов в горных породах и минералах, геохимия изыскивает новые источники сырья для промышленности. Так, с помощью геохимических методов были установлены источники рения (молибденовые руды), гафния (цирконы), кадмия и индия (полиметаллические руды), германия (зола углей) и т. д.

Выявляя ассоциацию элементов, характерную для определенного типа руд, геохимик фиксирует внимание технолога на их комплексном составе, на необходимости извлечения всех компонентов (а не только главных). Зная природные процессы образования и разрушения месторождений, геохимик может наметить и наиболее рациональные пути извлечения элементов из руд.

**Геохимия и проблема окружающей среды.** В эпоху НТР человеческое общество стало большой геохимической силой, которую по мощности и суммарному эффекту вполне можно сопоставить с самыми грандиозными силами природы. Добыча полезных ископаемых, сжигание нефти, газа, угля, выплавка металлов из руд, экспорт, импорт, развитие земледелия и животноводства, урбанизация оказывают настолько сильное влияние на миграцию химических элементов, что возникает необходимость в выделении особой категории геохимических процессов — техногенной миграции (техногенез). В последние годы изучение техногенной миграции приобрело очень большое значение в связи с проблемой предотвращения загрязнения окружающей среды.

## ГЛАВА 2
## РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБОЛОЧКАХ ЗЕМЛИ

Изучение скоростей распространения сейсмических волн позволило построить «сейсмическую модель Земли», выделить земную кору, мантию и ядро (рис. 3).

Мантия и земное ядро недоступны для непосредственных исследований, и представления об их геохимии основаны на косвенных, главным образом геофизических, данных. Большинство построений в этой области носит характер гипотез, хотя исходные геофизические данные бесспорны. Так, установлено, что средняя плотность Земли составляет 5,52 г/см$^3$, а пород земной коры — 2,8 г/см$^3$. Отсюда следует вывод о высокой плотности земных глубин. Это может быть связано с изменением элементарного состава, например с увеличением количества тяжелых металлов (Fe, Ni) с глубиной

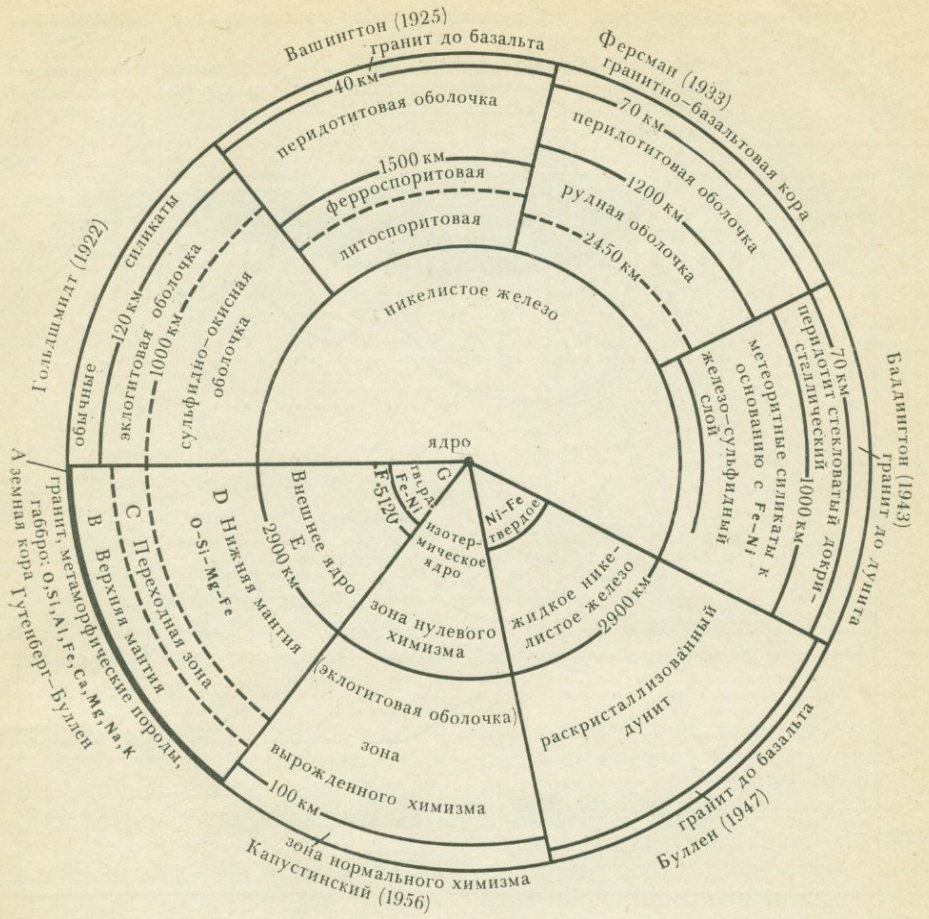



Рис. 3. Оболочечное строение Земли (по разным авторам)

или же с фазовыми превращениями легких минералов. О возможности второго пути свидетельствует открытие тяжелых полиморфных разновидностей $SiO_2$ — стишовита с плотностью 4,35 и коэсита — 2,93 (у кварца — 2,65).

## ЗЕМНАЯ КОРА

На материках на глубине более 35—70 км скорость распространения сейсмических волн скачкообразно возрастает с 6,5—7 до 8 км/с. Причины роста скорости волн полностью не выяснены. Полагают, что на этой глубине происходит изменение как элементарного, так и минерального состава вещества. Глубина, на которой происходит скачкообразное изменение скорости сейсмических волн, получила название границы Мохоровичича (по имени открывшего ее сербского ученого). Иногда сокращенно ее именуют «границей Мохо» или М. Принято считать, что граница Мохо является нижней границей земной коры (и верх-

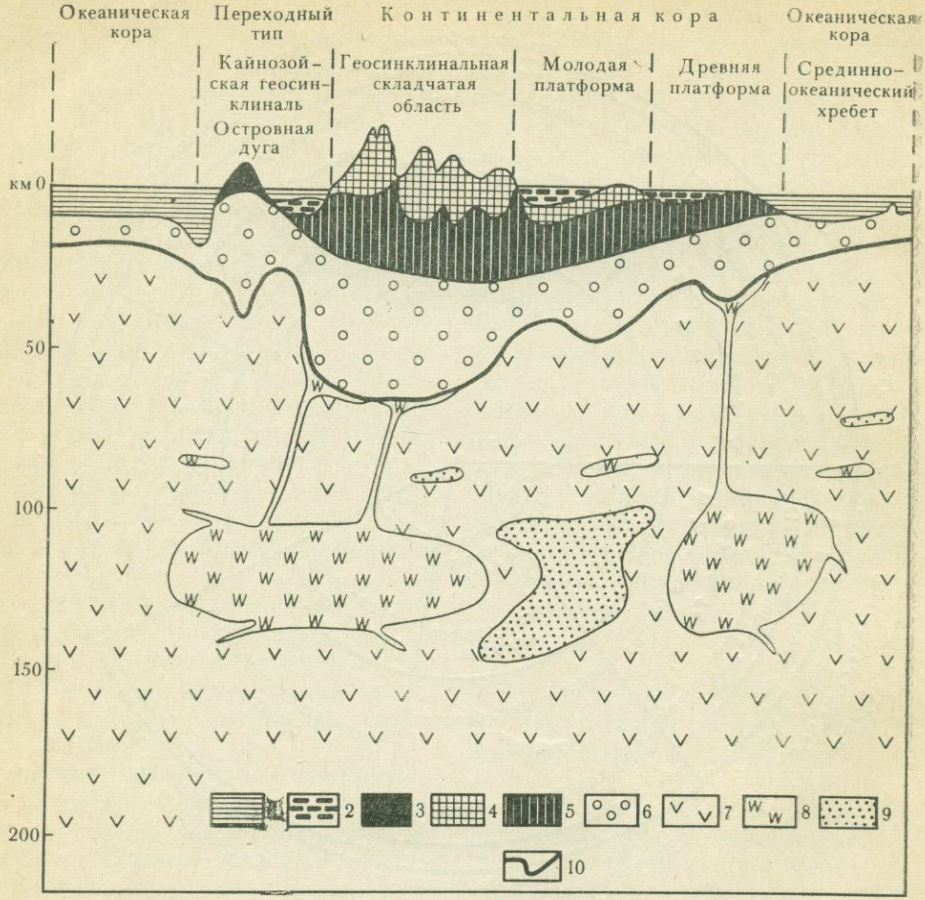



Рис. 4. Строение земной коры и верхней мантии (по материалам В. М. Синицына, А. С. Алексеева и др.):

*1* — воды океанов, *2* — осадочные породы, *3* — молодые вулканические породы, *4* — консолидированные геосинклинальные комплексы, *5* — гранито-метаморфический слой, *6* — базальтовый (гранулит-базальтовый) слой, *7* — мантия (в твердом состоянии), *8* — астеносферные слои мантии, *9* — зоны уплотнения мантии, *10* — граница Мохоровичича

ней границей мантии). Наибольшую мощность земная кора имеет под горными хребтами (до 70 км), наименьшую — на дне океанов (5—15 км).

В пределах земной коры скорость распространения сейсмических волн также неодинакова. Выделена граница Конрада, отделяющая верхнюю часть земной коры, по составу близкую гранитоидам (гранитный слой), от нижнего более тяжелого базальтового слоя (рис. 4). Гранитный и базальтовый слои геофизиков не тождественны по составу гранитам и базальтам. Они только похожи на эти породы по скорости распространения сейсмических волн. Многие исследователи полагают, что средний состав гранитного слоя близок к гранодиоритам, его предлагают также называть «гранитно-метаморфическим».

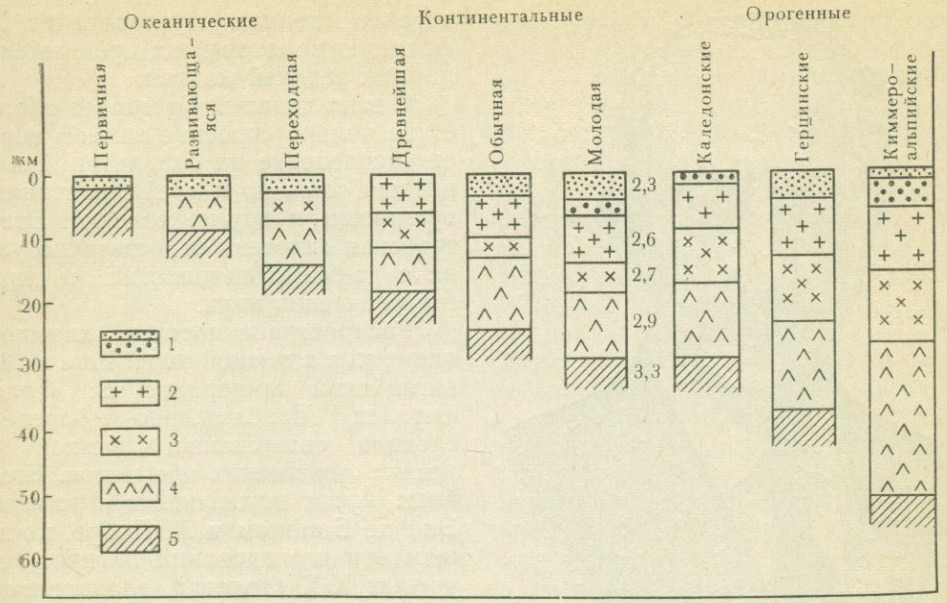



Рис. 5. Типы разрезов земной коры (по Г. Н. Щербе):
*1* — осадочные породы, *2* — гранит, *3* — диорит, *4* — базальт, *5* — перидотит; цифры — плотность пород

Некоторые ученые считают, что земная кора имеет более сложное строение. Так, в земной коре Казахстана выделяют четыре основных слоя (рис. 5):

1. Седиментный, или вулканогенно-осадочный, с плотностью 1,5—2,6 г/см³ и мощностью от 0 до 12 км (в Прикаспии).

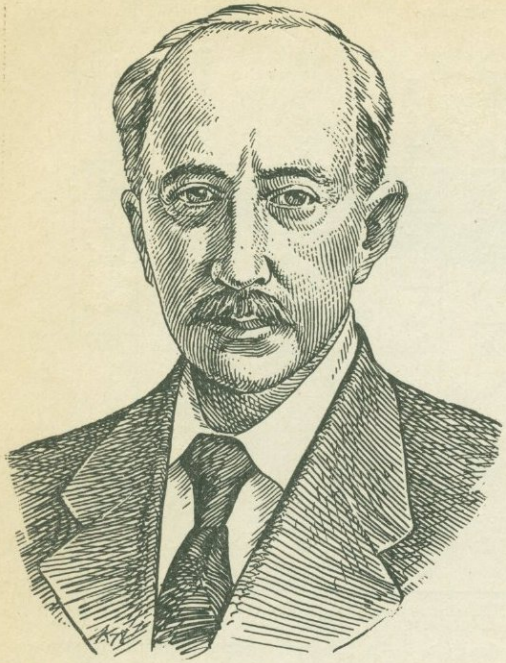
2. Гранитный слой плотностью 2,5—2,7 г/см³ и мощностью 8—18 км.

3. Диоритовый слой плотностью 2,7—2,9 г/см³ и мощностью 5—20 км (выделяется не повсеместно).

4. Базальтовый слой плотностью 2,9—3,3 г/см³ и мощностью 10—15 км и более. Граница Мохо залегает в Казахстане на глубине 35—60 км.

В Южном Забайкалье также выделяются гранитно-осадочный, диорито-метаморфический и базальтовый слои.

**Гипотеза С. М. Григорьева о роли воды в образовании земной коры.** Формирование гранитного и базальтового слоев в концепции Григорьева рассматривается как следствие миграции воды и ее фазовых превращений: пар⇄вода. Согласно Григорьеву, природные воды, мигрируя на большие глубины, при температуре порядка 425—450°С превращаются в пар, так как при такой температуре никакое давление уже не в состоянии сохранить воду в жидком состоянии (критическая температура для жидких растворов). При этом из воды осаждаются труднолетучие элементы — Fe, Mg, Ca. Это граница Мохо. Образовавшийся водяной пар мигрирует вверх, причем в нем могут растворяться $SiO_2$ и другие летучие компоненты по механизму газовых растворов. Достигая высоты, где температура понижается до 374,15°С, водяной пар конденсируется, летучие компоненты осаждаются, обогащая вмещающие породы $SiO_2$ (граница Конрада). Продукты конденсации пара —



Ф. У. Кларк (1847—1931)

природные воды снова выщелачивают Fe, Mg, Ca и переносят их на глубину. Так, под влиянием воды в оболочке, которую С. М. Григорьев назвал «дренажной», происходит дифференциация вещества. Этот процесс осуществляется на фоне медленного воздымания материков, которые, сбрасывая продукты денудации в океан, становятся легче и поднимаются. В результате все новые и новые горизонты мантии вовлекаются в дренажную оболочку. В океанах, наоборот, происходит медленное прогибание осадков, их преобразование в дренажной оболочке сначала в базальты, а потом и в породы верхней мантии. Таким образом осуществляется грандиозный круговорот веществ, в ходе которого его восходящая ветвь на материках преобразует вещество верхней мантии в породы земной коры, а нисходящая ветвь в океанах обусловливает базификацию осадков и их превращение в породы верхней мантии.

С этих позиций Григорьев объясняет не только строение земной коры — ее расчленение на базальтовый и гранитный слои, но и дрейф континентов, вулканизм и другие явления. Эта интересная гипотеза недостаточно увязана с данными петрологии и других геологических наук.

**Распространенность химических элементов в земной коре.** Еще в 1815 г. английский минералог В. Филлипс пытался приближенно определить среднее содержание в земной коре десяти химических элементов. Его работы были продолжены французами Эли де Бомоном и А. Добрэ, но в общем эти исследования не привлекали ученых XIX столетия, главное внимание которых было направлено на дифференциацию природы, изучение химического состава ее частей — горных пород, минералов и т. д. В 80-е годы проблемой определения среднего состава земной коры стал систематически заниматься Ф. У. Кларк (1847—1931) — руководитель химической лаборатории американского геологического комитета в Вашингтоне.

Отобрав 880 наиболее точных анализов горных пород, Кларк в 1889 г. определил среднее содержание в них 10 химических элементов. Он считал, что образцы горных пород дают представление о верхней оболочке Земли толщиной в 10 миль (16 км), что при горообразовательных процессах примерно с такой глубины породы поступают на земную поверхность. Эту толщу Кларк и именовал твердой земной корой, ее средний состав он и стремился определить.

В земную кору Кларк включал также всю гидросферу (Мировой океан) и атмосферу. Однако масса гидросферы составляет лишь несколько процентов, а атмосферы — сотые

доли процента от массы твердой земной коры, поэтому цифры Кларка в основном отражали состав последней. Были получены следующие числа:

| | |
|---|---|
| Кислород | —46,28 |
| Кремний | —28,02 |
| Алюминий | — 8,14 |
| Железо | — 5,58 |
| Кальций | — 3,27 |
| Магний | — 2,77 |
| Калий | — 2,47 |
| Натрий | — 2,43 |
| Титан | — 0,33 |
| Фосфор | — 0,10 |
| | Σ=99,39% |

В 1908 г. Кларк опубликовал известную монографию «The data of Geochemistry», в которой собрал и обобщил данные по химическому составу различных образований земной коры (горных пород, вод и т. д.). Он трактовал геохимию как совокупность сведений о химическом составе земной коры, развивая в этом отношении взгляды К. Бишофа и других ученых XIX столетия. «Эти данные — числа Кларка — долгое время не оказывали влияния на научную мысль, встречали возражения и их огромное значение оценено было лишь за последнее десятилетие»,— писал В. И. Вернадский. И далее: «Кларк не ставил резко и определенно задачу геохимии как задачу изучения истории атомов планеты; это течение геохимии возникло позже и вне его мысли (в трудах Вернадского.— **А. П.**). Но благодаря тому реальному значению, какое возымели числа Кларка в новых учениях об атомах, тому влиянию, какое они оказывали на физическую и химическую мысль XX столетия, его работа целиком вошла в представления, слагавшиеся вне его кругозора». (Избр. соч., 1954, т. 1, с. 28).

Продолжая исследования, Кларк неуклонно увеличивал точность определений, число анализов, количество элементов. Если его первая сводка 1889 г. содержала лишь 10 элементов, то в последней, опубликованной в 1924 г. (совместно с Г. Вашингтоном), были уже данные о 50 элементах. Отдавая должное трудам Кларка, свыше 40 лет посвятившего определению среднего состава земной коры, А. Е. Ферсман в 1923 г. предложил термином «кларк» обозначать среднее содержание химического элемента в земной коре, какой-либо ее части, Земле в целом, а также в планетах и других космических объектах.

Начиная с 1898 г., норвежский ученый И. Фохт приступил к вычислению кларков меди, цинка, олова, свинца, никеля, марганца и других тяжелых элементов. Зная, например, отношение марганца, никеля, кобальта к железу в различных минералах и породах и используя кларк железа, вычисленный Кларком, Фохт путем пересчета определил кларки тяжелых металлов. Конечно, подобный метод не был точным, но все же в ряде случаев он дал приближенно удовлетворительные результаты. «Фохт, несомненно, явился одним из главнейших минералогов, поддержавших значение начатой Кларком работы, которую, в общем, долгое время мало ценили, а некоторые считали даже «совершенно лишней забавой», тогда как один Фохт на Западе и Вернадский в Союзе вводили это понятие не только в свою научную работу, но и в преподавание минералогии»,— писал Ферсман в 1933 г. («Геохимия», т. I, с. 139).

Методы анализа редких элементов в начале XX в. были еще несовершенны, накопление многих тысяч данных для вычисления кларков представляло большие трудности, поэтому геохимики стали изготовлять смеси из 300—400 индивидуальных образцов и в них определять редкие элементы. Понятно, что в одной пробе можно было во всеоружии всех тонкостей

химического анализа определить ничтожные количества элементов. При установлении кларков радиоактивных элементов учитывалось, что радон, радий и другие редчайшие элементы образуются за счет распада сравнительно распространенного урана (кларк $2{,}5 \cdot 10^{-4}\%$). Зная содержание урана, можно рассчитать и количество равновесного с ним радия. Таким путем был определен кларк радия в литосфере, близкий к $2 \cdot 10^{-10}\%$.

Современные методы — радиометрия, нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный и другие анализы позволяют с большой точностью и чувствительностью определять содержание химических элементов в горных породах и минералах. По сравнению с началом XX в. количество данных возросло во много раз.

Представления о кларках некоторых элементов изменились очень сильно. Так, И. Фохт в 1898 г. считал кларк германия крайне низким — $n \cdot 10^{-10}\%$. Германий в то время был изучен слабо, практического значения не имел, минералы его не были известны. Спустя четверть века в 1924 г. Кларк и Вашингтон все еще оценивали кларк германия в $n \cdot 10^{-9}\%$, но вскоре положение резко изменилось, германий был обнаружен в углях (до 0, $n\%$), были усовершенствованы методы анализа и, что самое главное, в середине XX в. германий приобрел огромное значение в радиотехнике и других отраслях промышленности. Встал вопрос о поисках германиевого сырья, началось детальное изучение геохимии германия. Самые различные горные породы и руды анализировались на германий, был получен огромный новый фактический материал, который показал, что германий не так уж редок в земной коре. Его кларк в литосфере — $1{,}4 \cdot 10^{-4}\%$, почти такой же, как у мышьяка, олова, давно уже хорошо знакомых человечеству. Германия в земной коре много больше, чем золота, серебра, платины. По сравнению с расчетами Фохта кларк германия вырос в миллион раз.

Со дня опубликования первой таблицы Кларка прошло почти 100 лет, проделана гигантская работа и общая картина распространенности элементов выявилась достаточно отчетливо. «После долгой полувековой работы геохимия овладела новым числом — новой константой мира»[1],— писал Ферсман в 1944 г. Прежде всего подтвердилось гениальное положение Вернадского о рассеянном состоянии химических элементов. Для иода, гафния, скандия, рубидия, индия, цезия, радия и некоторых других редких элементов рассеянное состояние является основным, так как они не образуют или почти не образуют собственных минералов; для большинства элементов — преобладающим, и только для кислорода, кремния, алюминия, железа, кальция, натрия, калия и магния главная форма нахождения — собственные минералы.

Таким образом, *все элементы есть везде*, в каждом грамме горной породы, в каждой капле природной воды, речь может идти только о недостаточной чувствительности современных методов анализа, не позволяющих пока определить содержание того или иного элемента в данном объекте природы. Это положение о *всеобщем рассеянии химических элементов* советский геохимик Н. И. Сафронов предложил именовать *законом Кларка — Вернадского.*

Кларки самых распространенных изверженных кислых пород, слагающих гранитный слой земной коры, установлены достаточно точно, много данных и о кларках основных пород (базальтов и др.), осадочных пород

[1] *Ферсман А. Е.* Химия Земли на новых путях. М., 1944, с. 2.

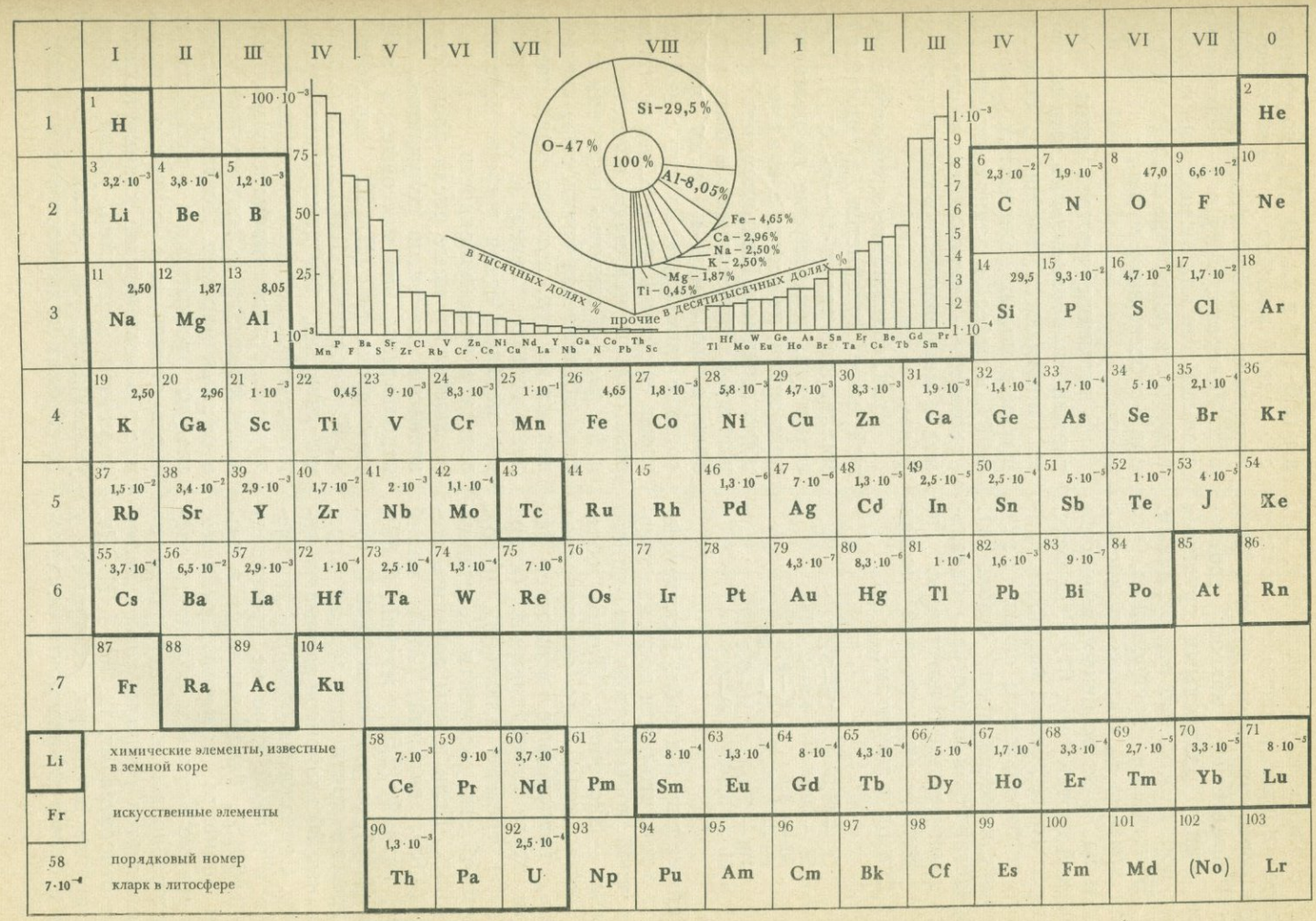



Рис. 6. Кларки твердой земной коры по А. П. Виноградову (1962).

(глин, сланцев, известняков и т. д.). Сложнее вопрос о среднем составе земной коры, так как до сих пор точно неизвестно, каково соотношение между различными группами горных пород, особенно под океанами. А. П. Виноградов, предположив, что земная кора на $^2/_3$ состоит из кислых пород и на $^1/_3$ из основных, вычислил ее средний состав (рис. 6). А. А. Беус, исходя из соотношения мощности гранитного и базальтового слоев (1 : 2), установил иные кларки (табл. 1).

Представления о составе базальтового слоя весьма гипотетичны. По А. А. Беусу, его средний состав (в %) близок к диоритам:

| | |
|---|---|
| O —46,0 | Ca—5,1 |
| Si —26,2 | Na—2,4 |
| Al — 8,1 | K—1,5 |
| Fe — 6,7 | Ti—0,7 |
| Mg— 3,0 | H—0,1 |
| Mn— 0,1 | P—0,1 |

Данные рис. 6 и табл. 1 свидетельствуют о том, что почти половина твердой земной коры состоит из одного элемента — кислорода. Таким образом, земная кора — это «кислородная сфера», кислородное вещество. На втором месте стоит кремний (кларк 29,5), на третьем алюминий (8,05). В сумме эти элементы составляют 84,55%. Если к ним добавить железо (4,65), кальций (2,96), калий (2,50), натрий (2,50), магний (1,87), титан (0,45), то получится 99,48%, т. е. практически почти вся земная кора. Остальные 80 элементов занимают менее 1%. Содержание большинства элементов в земной коре не превышает 0,01—0,0001%. Такие элементы в геохимии принято называть *редкими*. Если редкие элементы обладают слабой способностью к концентрации, то они именуются *редкими рассеянными*. К ним относятся Br, In, Ra, I, Hf, Re, Sc и другие элементы. Например, у урана и брома кларки почти одинаковы ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$ и $2{,}1 \cdot 10^{-4}$%), но уран просто редкий элемент, так как известны урановые месторождения, 104 урановых минерала, а бром — редкий рассеянный, так как он почти не концентрируется в литосфере и известен лишь один собственный минерал этого элемента.

В геохимии употребляется также термин *«микроэлементы»*, под которыми понимаются элементы, содержащиеся в малых количествах (порядка 0,01% и менее) в данной системе. Так, алюминий — микроэлемент в организмах и макроэлемент в силикатных породах.

Итак, содержание элементов в земной коре колеблется в миллиарды миллиардов раз ($n \cdot 10$—$n \cdot 10^{-16}$). Представления, почерпнутые из повседневного опыта, не всегда совпадают с данными геохимии. Например, цинк и медь широко распространены в быту и технике, а цирконий и титан для нас «редкие элементы». Вместе с тем циркония в земной коре почти в четыре раза больше, чем меди, а титана даже в 95 раз. «Редкость» циркония и титана объясняется трудностью извлечения их из руд, которая была преодолена только в середине XX в., когда эти металлы стали широко использоваться в промышленности.

Несколько иные числа распространенности элементов получаются, если использовать не массовые, а атомные проценты (П. Н. Чирвинский, А. Е. Ферсман). Действительно, хорошо известно, что химические элементы вступают во взаимодействие друг с другом не пропорционально массовым количествам, а в соответствии с их атомными массами. Поэтому и кларки следует рассчитывать в процентах от числа атомов, т. е. с учетом атомных масс. В этом случае кларки тяжелых элементов (например, урана, золота) уменьшатся, а легких — увеличатся (в скобках даны массовые кларки):

**Таблица 1. Среднее процентное содержание химических элементов в земной коре (А. А. Беус, 1975)**

| Атомный номер | Элементы | Литосфера континентальная (без осадочного чехла) | Гранитная оболочка |
|---|---|---|---|
| 1 | Водород | 0,10 | 0,10 |
| 2 | Гелий | $6 \cdot 10^{-5}$ см³ на грамм породы | |
| 3 | Литий | $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | Бериллий | $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ |
| 5 | Бор | $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | Углерод | $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ | $3{,}0 \cdot 10^{-2}$ |
| 7 | Азот | $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ |
| 8 | Кислород | 46 | 48,1 |
| 9 | Фтор | $6{,}0 \cdot 10^{-2}$ | $7{,}2 \cdot 10^{-2}$ |
| 10 | Неон | $7{,}7 \cdot 10^{-8}$ см³ на грамм породы | |
| 11 | Натрий | 2,3 | 2,2 |
| 12 | Магний | 2,4 | 1,2 |
| 13 | Алюминий | 8,1 | 8,0 |
| 14 | Кремний | 27,7 | 30,9 |
| 15 | Фосфор | 0,10 | 0,08 |
| 16 | Сера | 0,03 | 0,04 |
| 17 | Хлор | $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ |
| 18 | Аргон | $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ см³ на грамм породы | |
| 19 | Калий | 1,8 | 2,7 |
| 20 | Кальций | 4,3 | 2,5 |
| 21 | Скандий | $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ |
| 22 | Титан | 0,6 | 0,33 |
| 23 | Ванадий | $1{,}9 \cdot 10^{-2}$ | $7{,}6 \cdot 10^{-3}$ |
| 24 | Хром | $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ | $0{,}34 \cdot 10^{-2}$ |
| 25 | Марганец | 0,09 | 0,07 |
| 26 | Железо | 5,7 | 3,6 |
| 27 | Кобальт | $3{,}4 \cdot 10^{-3}$ | $7{,}3 \cdot 10^{-4}$ |
| 28 | Никель | $9{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ |
| 29 | Медь | $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ |
| 30 | Цинк | $8{,}7 \cdot 10^{-3}$ | $5{,}1 \cdot 10^{-3}$ |
| 31 | Галлий | $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ |
| 32 | Германий | $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ |
| 33 | Мышьяк | $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ |
| 34 | Селен | $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ |
| 35 | Бром | $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ |
| 36 | Криптон | $4{,}2 \cdot 10^{-9}$ см³ на грамм породы | |
| 37 | Рубидий | $9{,}0 \cdot 10^{-3}$ | $18 \cdot 10^{-3}$ |
| 38 | Стронций | $3{,}8 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ |
| 39 | Иттрий | $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ |
| 40 | Цирконий | $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ |
| 41 | Ниобий | $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ |
| 42 | Молибден | $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ |
| 43 | Технеций | — | — |
| 44 | Рутений | Нет данных | |
| 45 | Родий | Нет данных | |
| 46 | Палладий | $n \cdot 10^{-7}$ | $n \cdot 10^{-8}$ |
| 47 | Серебро | $9{,}0 \cdot 10^{-6}$ | $4{,}8 \cdot 10^{-6}$ |
| 48 | Кадмий | $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ |
| 49 | Индий | $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ |
| 50 | Олово | $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}7 \cdot 10^{-4}$ |
| 51 | Сурьма | $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ |
| 52 | Теллур | $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ | $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ |
| 53 | Йод | $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ | $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ |
| 54 | Ксенон | $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ см³ на грамм породы | |
| 55 | Цезий | $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}8 \cdot 10^{-4}$ |
| 56 | Барий | $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ | $6{,}8 \cdot 10^{-2}$ |
| 57 | Лантан | $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ |
| 58 | Церий | $6{,}0 \cdot 10^{-3}$ | $8{,}3 \cdot 10^{-3}$ |
| 59 | Празеодим | $5{,}7 \cdot 10^{-4}$ | $7{,}9 \cdot 10^{-4}$ |
| 60 | Неодим | $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ |
| 61 | Прометий | — | — |
| 62 | Самарий | $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $9{,}0 \cdot 10^{-4}$ |
| 63 | Европий | $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ |
| 64 | Гадолиний | $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $9 \cdot 10^{-3}$ |
| 65 | Тербий | $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ |
| 66 | Диспрозий | $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ |
| 67 | Гольмий | $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ |
| 68 | Эрбий | $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ |
| 69 | Тулий | $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}3 \cdot 10^{-4}$ |
| 70 | Иттербий | $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ |
| 71 | Лютеций | $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ |
| 72 | Гафний | $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ |
| 73 | Тантал | $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ |
| 74 | Вольфрам | $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ |
| 75 | Рений | $7{,}0 \cdot 10^{-8}$ | $7{,}0 \cdot 10^{-8}$ |
| 76 | Осмий | Нет данных | |
| 77 | Иридий | $2{,}0 \cdot 10^{-8}$ | — |
| 78 | Платина | Нет данных | |
| 79 | Золото | $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ | $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ |
| 80 | Ртуть | $4{,}6 \cdot 10^{-6}$ | $3{,}3 \cdot 10^{-6}$ |
| 81 | Таллий | $0{,}7 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ |
| 82 | Свинец | $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ |
| 83 | Висмут | $0{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ |
| 84 | Полоний | — | — |
| 85 | Астат | — | — |
| 86 | Радон | Нет данных | |
| 87 | Франций | — | — |
| 88 | Радий | Нет данных | |
| 89 | Актиний | — | — |
| 90 | Торий | $7{,}3 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ |
| 91 | Протактиний | — | — |
| 92 | Уран | $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ |

*Примеры легких элементов, атомные кларки которых больше массовых*

Кислород —58,0 (47,0)
Литий —$1{,}9 \cdot 10^{-2}$ ($3{,}2 \cdot 10^{-3}$)
Бериллий —$1{,}2 \cdot 10^{-3}$ ($3{,}8 \cdot 10^{-4}$)

*Примеры тяжелых элементов, атомные кларки которых меньше массовых*

Уран —$2 \cdot 10^{-5}$ ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$)
Золото —$5 \cdot 10^{-8}$ ($4{,}3 \cdot 10^{-7}$)
Радий —$9 \cdot 10^{-12}$ ($2 \cdot 10^{-10}$)

Расчет на число атомов дает более контрастную картину распространенности химических элементов в земной коре: выявляется еще большее преобладание кислорода и редкость тяжелых элементов.

Когда был установлен средний состав земной коры, естественно, возник вопрос, в чем причина столь неравномерного распространения элементов. «Химический состав земной коры связан с определенным строением ее атомов»,— писал В. И. Вернадский (Избр. соч., т. I, 1954, с. 34). Выяснилось, что кларки не зависят от строения внешних электронных орбит атомов (числа валентных электронов и т. д.), определяющих химические свойства элементов. Например, щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs и Fr в химическом отношении близки друг другу, на внешней орбите у них находится один валентный электрон, а кларки их резко различны: натрия и калия в земной коре много (2,50), рубидия мало ($1{,}5 \cdot 10^{-2}$), лития еще меньше ($3{,}2 \cdot 10^{-3}$), цезий очень редок ($3{,}7 \times 10^{-4}$), а франций практически отсутствует и был получен искусственно. Резко различны кларки у F, Cl, Br и I, у Si (29,5), Ge ($1{,}4 \cdot 10^{-4}$), Ba ($6{,}5 \cdot 10^{-2}$) и Ra ($2 \cdot 10^{-10}$). С другой стороны, различные в химическом отношении элементы имеют близкие кларки: Mn (0,1) и P (0,093), Rb ($1{,}5 \cdot 10^{-2}$) и Cl ($1{,}7 \cdot 10^{-2}$).

Таким образом, кларки не зависят от химических свойств элементов или, скажем осторожнее, в основном не зависят.

Мысль исследователей обратилась к другой части атома — его ядру. А. Е. Ферсман построил график зависимости атомных кларков для четных и нечетных (по порядковому номеру) элементов периодической системы Менделеева. Выявилась тенденция: с усложнением строения атомного ядра, утяжелением его кларки элементов уменьшаются. Однако кривые оказались не монотонными, а ломаными. Ферсман прочертил гипотетическую среднюю линию, которая плавно понижалась по мере возрастания порядкового номера. Элементы, расположенные выше линии, образующие пики, Ферсман назвал *избыточными* (O, Si, Fe и др.), а элементы, расположенные ниже,— *дефицитными* (Li, Be, B, C, инертные газы и т. д.).

Следовательно, в земной коре преобладают легкие атомы, занимающие начальные клетки периодической системы, ядра которых содержат небольшое число нуклонов — протонов и нейтронов. Действительно, после железа (№ 26) нет ни одного распространенного элемента. Эта закономерность была отмечена еще Менделеевым, отмечавшим, что распространеннейшие в природе простые тела имеют малую атомную массу.

Другая особенность в распространении элементов была установлена итальянцем Г. Оддо в 1914 г. и более детально охарактеризована американцем В. Гаркинсом в 1915—1928 гг. Они отметили, что в земной коре преобладают элементы с четными порядковыми номерами и с четными атомными массами. Среди соседних элементов у четных кларки почти всегда выше, чем у нечетных (рис. 7). Для первых по распространенности 9 элементов массовые кларки четных составляют в сумме 86,43%, а кларки нечетных — лишь 13,03%.

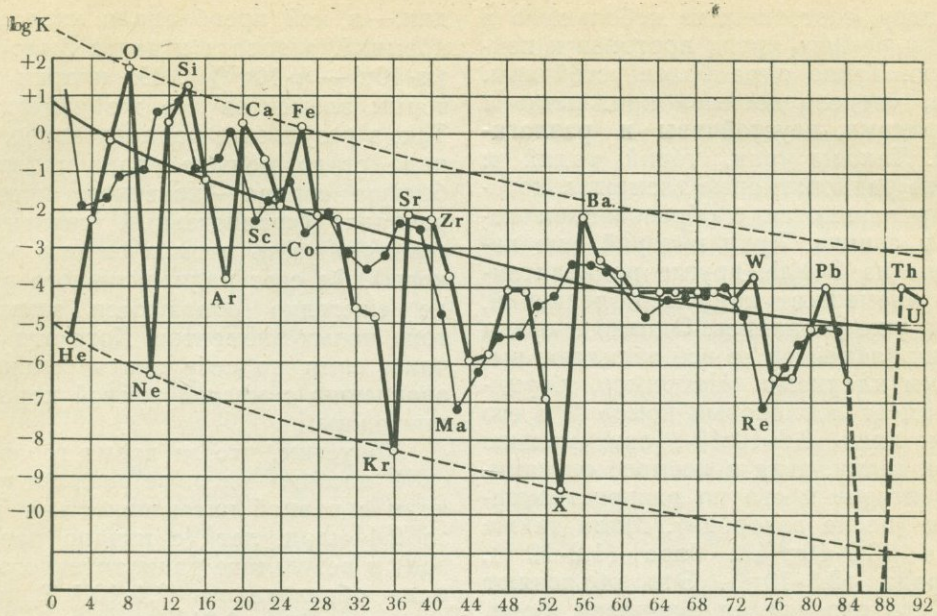



Рис. 7. Логарифмы атомных кларков элементов (по А. Е. Ферсману)

Особенно велики кларки элементов, атомная масса которых делится на 4. Это кислород, магний, кремний, кальций и т. д. Среди атомов одного и того же элемента преобладают изотопы с массовым числом, кратным 4. Такое строение атомного ядра Ферсман обозначил символом $4q$, где $q$ — целое число. Ниже приведено соотношение между изотопами кислорода и серы:

| | |
|---|---|
| $^{16}O$ —99,76 | $^{32}S$ —95,01 |
| $^{17}O$ — 0,04 | $^{33}S$ — 0,75 |
| $^{18}O$ — 0,20 | $^{34}S$ — 4,22 |
| | $^{36}S$ — 0,02 |

По Ферсману, ядра типа $4q$ слагают 86,3% земной коры. Менее распространены атомные ядра, построенные по типу $4q+3$ (12,7%) и совсем мало ядер $4q+1$ и $4q+2$ (1%). Было отмечено также, что среди четных элементов, начиная с гелия, наибольшими кларками обладает каждый шестой: кислород (№ 8), кремний (№ 14), кальций (№ 20), железо (№ 26). Для нечетных элементов существует аналогичное правило (начиная с водорода — № 1; азот — № 7, алюминий — № 13, калий — № 19, марганец — № 25).

Итак, распространенность элементов в земной коре (кларки) в основном связана со строением атомного ядра — в земной коре преобладают ядра с небольшим и четным числом протонов и нейтронов. Чтобы понять причину этого явления, необходимо обратиться к звездной стадии существования земной материи. Свыше 4,5 млрд. лет назад вещество нашей планеты было нагрето до десятков миллионов градусов. При подобных температурах ни атомы, ни молекулы существовать не могут, и вещество представляло собой раскаленную плазму со свободными электронами и ядрами. В ней происходили ядерные реакции — из протонов и нейтронов образовывались ядра химических элементов. Наиболее вероятно образова-

ние ядер, состоящих из небольшого и притом четного числа протонов и нейтронов. Такие ядра более устойчивы. Ядра, «переполненные» протонами и нейтронами, **неустойчивы и разлагаются**. Таковы уран, торий, радий и другие радиоактивные элементы, которые разлагаются с образованием гелия и свинца. Уран и торий еще известны на Земле, другие радиоактивные элементы, например технеций, давно уже распались. Однако и среди легких элементов не все обладают высокими кларками. Например, бериллий имеет порядковый номер 4, а его кларк лишь $3{,}8 \cdot 10^{-4}\%$, еще меньше кларк гелия, хотя в космосе он занимает второе место по распространенности (после водорода). Мало также лития ($3{,}2 \cdot 10^{-3}\%$), бора ($1{,}2 \cdot 10^{-3}$), углерода ($2{,}3 \cdot 10^{-2}$). Это объясняют тем, что ядра лития, бериллия, бора, углерода в центральных частях звезд являются ядерным горючим, они легко вступают во взаимодействие и уничтожаются в ходе ядерных реакций.

Ядра, содержащие 2, 8, 20, 28, 50, 82 и 126 протонов или нейтронов, особенно устойчивы. Эти числа называются *магическими*. Наиболее устойчивы дважды магические ядра, содержащие магическое число и протонов и нейтронов (изотоп свинца $^{208}Pb$). Нетрудно убедиться, что в земной коре элементы с магическими ядрами обладают относительно высокими кларками (исключая гелий).

Следовательно, основные особенности распространения элементов в земной коре заложились еще в звездную стадию существования земной материи и в первые этапы развития Земли как планеты, когда сформировалась земная кора, состоящая из легких элементов. Однако из этого не следует, что кларки элементов геологически постоянны. Конечно, главные особенности состава земной коры и 3,5 млрд. лет назад были те же, что и в наши дни,— в ней преобладали кислород и кремний, а золота и ртути было мало ($n \cdot 10^{-6} — n \cdot 10^{-7}\%$). Но кларки некоторых элементов все же изменились. Так, в результате радиоактивного распада стало меньше урана и тория и больше свинца — конечного продукта распада («радиогенный свинец» составляет часть атомов свинца земной коры). За счет радиоактивного распада ежегодно образуются миллионы тонн новых элементов. Хотя эти величины сами по себе очень велики, по сравнению с массой земной коры они ничтожны.

Допустим, что за время геологической истории ядерные реакции протекали с равной интенсивностью. Тогда за 2,4 млрд. лет (с начала протерозоя) в результате радиоактивного распада образовалось $2{,}4 \cdot 10^{15}$ Т новых элементов, т. е. 0,01% от массы земной коры. Действительные величины, вероятно, несколько больше, так как в начальные периоды развития земной коры радиоактивных элементов в ней содержалось больше, чем в современную эпоху.

Итак, основные особенности элементарного состава земной коры не менялись за время геологической истории: самые древние архейские породы, как и самые молодые, состоят из кислорода, кремния, алюминия, железа и других распространенных элементов. Однако процессы радиоактивного распада, космические лучи, метеориты, диссипация легких газов в мировое пространство изменили кларки ряда элементов.

## ВЕРХНЯЯ МАНТИЯ

В середине XX в. английскими геофизиками Г. Джеффрисом и К. Булленом по сейсмическим данным были выделены верхняя мантия (до 400 км), переходная зона (400—1 000 км) и нижняя мантия (1 000—2 900 км).

Верхняя мантия неоднородна, так как скорость прохождения сейсмических волн в ней изменяется от 7,5 до 9,0 км/с. Ее термодинамические параметры также изменяются в пространстве. Например, в юго-западной части Тихого океана на уровне поверхности Мохо температура не превышает 300°С, а на территории Альпийской складчатой зоны юга СССР равна 800—1000°С. Меняется и величина давления (в 6—7 раз).

На глубинах 100—200 км расположен вязкий пластичный (расплавленный?) слой с пониженной скоростью распространения сейсмических волн, получивший название *астеносферы.* Последняя ярко выражена в складчатых областях и местами почти отсутствует на платформах.

Выше астеносферы вещество находится в твердом состоянии. Эту оболочку часто именуют литосферой. Данный термин используется и как синоним твердой земной коры (не включая в литосферу верхнюю мантию). Учитывая, что тектонические и магматические явления связаны с земной корой и верхней мантией, их нередко также объединяют в *тектоносферу Земли.*

В. С. Соболев полагает, что в верхней мантии преобладают гипербазиты, которые чередуются с основными породами (эклогитами). Плавление вещества происходит на глубинах 100—150 км (т. е. в астеносфере), причем магмы образуются в результате частичного или полного плавления основных пород. Согласно модели А. Рингвуда, составу верхней мантии отвечает смесь трех частей ультраосновных пород и одной щелочного базальта. Эту смесь он назвал пиролитом (пироксено-оливиновая порода). Содержание основных металлов в пиролите (кроме Fe) соответствует их содержанию в хондритах и солнечной фотосфере. При подъеме пиролита к поверхности (например, в зоне срединно-океанических хребтов) он частично расплавляется, образуется базальтовая магма и остаточный нерасплавленный перидотит.

При изучении верхней мантии используются наряду с геофизическими и петрологическими и геохимические методы (изучение газов, поступающих по глубинным разломам и др.). Для установления мантийной природы газов индикаторное значение имеют изотопные отношения гелия ($^3He:^4He$), аргона, углерода, серы и т. д. Глубинные газы, вероятно, мантийного происхождения установлены в Исландии и других рифтовых зонах. Для них характерны CO, $H_2$, $CH_4$.

Образование базальтового слоя земной коры большинство исследователей связывают с дифференциацией верхней мантии. А. П. Виноградов предполагает, что в верхней мантии за счет радиоактивного распада существуют подвижные локальные очаги расплавленных пород. Если температура на верхней и нижней границе такого очага различна, то в расплаве возникает конвекция, легкоплавкие компоненты двигаются кверху, опережая тугоплавкие.

А. П. Виноградов и А. А. Ярошевский провели эксперимент с хондритами. Хондриты в форме цилиндра последовательно расплавляли на разных участках (снизу вверх). В результате такого *зонного плавления* в нижней части цилиндра образовалось стекло, по составу отвечающее ультраосновным породам, а в верхней — базальтам. По Виноградову, механизм выплавления вещества земной коры из верхней мантии аналогичен «зонной плавке», хорошо изученной в металлургии. Для объяснения формирования базальтового слоя привлекаются и другие механизмы. Так, некоторые ученые считают, что базальтовый слой мог образоваться за счет селективного выплавления

из мантии и всплывания базальтовых астенолитов.

## ПЕРЕХОДНАЯ ЗОНА, НИЖНЯЯ МАНТИЯ И ЗЕМНОЕ ЯДРО

При изучении переходной зоны, нижней мантии и ядра большое значение наряду с сейсмическими данными имеет использование ультразвуковых и ударно-взрывных волн. Гипотезы о составе нижней мантии и ядра в еще бóльшей степени, чем гипотезы о составе верхней мантии, основаны на данных метеоритики. Полагали, что метеориты представляют собой осколки планеты, причем железные метеориты образовались из ее ядра, а каменные — из мантии.

Переходная зона (слой *C*), вероятно, также имеет силикатный состав. Ее бóльшую плотность объясняют фазовыми превращениями — образованием минералов с более плотной упаковкой (стишовита, шпинели, периклаза и др.). Предполагают, что и нижняя мантия (слой *D*) имеет силикатно-окисный состав. По элементарному составу ее обычно сравнивают с каменными метеоритами, в которых наиболее распространены следующие элементы:

| | |
|---|---|
| Кислород | —35 |
| Железо | —25 |
| Кремний | —18 |
| Магний | —14 |
| Сера | —2,0 |
| Алюминий | —1,3 |
| Кальций | —1,40 |
| Никель | —1,35 |
| Натрий | —0,7 |
| Хром | —0,25 |
| Марганец | —0,20 |

$\Sigma = 99{,}2\%$

Если верна гипотеза о сходстве состава нижней мантии с каменными метеоритами, то нижняя мантия сильно отличается от земной коры, хотя в ней все еще преобладает кислород. Второе место в составе нижней мантии занимает железо и лишь третье место — кремний. Высоки кларки магния, никеля, серы, сравнительно малы — кальция и алюминия.

По сейсмическим данным бóльшая часть земного ядра находится в жидком состоянии (внешнее ядро) и только на глубинах более 5 100 км залегает твердое внутреннее ядро с плотностью около 12—13 г/см$^3$. В основе гипотезы о железо-никелевом ядре Земли лежит предположение о близости состава ядра к составу железных метеоритов. Последние содержат в среднем 80,78% Fe, 8,59% Ni и 0,63% Co.

Эксперименты при высоких давлениях, отвечающих ядру Земли (более $2{,}5 \cdot 10^{11}$ Па), показали, что сплав, состоящий из 90% Fe и 10% Ni, имеет свойства, близкие к свойствам земного ядра, определенным геофизическими методами. Отличие состоит в несколько бóльшей плотности этого сплава и несколько меньшей скорости распространения упругих волн. В связи с этим считают, что в ядре имеется примесь легких элементов — кремния, серы, алюминия, кислорода.

На основе различных космогонических и прочих данных (господство водорода в космосе и др.) развиваются также представления о гидридном и карбидном ядре Земли. По этой гипотезе внутреннее твердое ядро состоит из гидридов и карбидов. Во внешнем ядре происходит их разложение с образованием свободных металлов (Fe, Ni, Co), водорода и метана, которые мигрируют в мантию и определяют развитие там восстановительных процессов. В нижней мантии господствуют свободные металлы или же они сосуществуют с силикатами и окислами. Водород и метан проникают и в земную кору (В. Н. Ларин, Н. П. Семененко).

А. Ф. Капустинский предполагал, что в земном ядре вследствие огромного давления нарушается электрон-

ная структура атомов, исчезает их химическая индивидуальность и все элементы приобретают одинаковые свойства (вещество состоит из ядер атомов, находящихся в электронной плазме, общей для всех ядер). Подобное состояние вещества определяет однообразие земного ядра, отсутствие различий между химическими элементами. Это зона «нулевого химизма», «центросфера».

В мантии под влиянием сильного давления изменяются химические свойства атомов, так как электроны переходят на незаполненные внутренние орбиты. Это зона «вырожденного химизма», или «интерсфера» (вещество близко к металлическому состоянию, хотя и имеет силикатный состав).

Химические свойства элементов, соответствующие их положению в периодической системе, проявляются только в зоне «нормального химизма», или «перисфере», отвечающей земной коре и верхам мантии.

## ГЕОХИМИЯ И КОСМОХИМИЯ

**Средний состав Земли.** Геофизические данные о строении Земли (кора, мантия, ядро), сведения о средней плотности нашей планеты, о составе метеоритов позволили рассчитать гипотетические кларки Земли в целом. Исходное вещество Земли принимают близким к хондритам. По В. Рама-Мурти и Г. Холлу, наиболее вероятно, что состав Земли соответствует смеси 40% материала типа углеродистых хондритов, 50% обычных хондритов, 10% железных метеоритов.

При сравнении Земли с хондритами выяснилось, что она обеднена калием и рубидием относительно урана, стронция и других тугоплавких элементов. Для Земли характерна очень сильная дифференциация: K, Pb, Ba, U и Th сосредоточены почти полностью в земной коре, причем уран и барий концентрируются в земной коре гораздо энергичнее, чем легкоплавкие и летучие элементы — щелочные металлы и др. Эти и другие факты указывают на глобальное обеднение планеты летучими элементами. Предполагается, что они были потеряны в космическую стадию существования земной материи (в стадию солнечной туманности и т. д.), т. е. до образования Земли как планеты или в начале ее истории.

Средний состав Земли впервые был намечен советским геохимиком П. Н. Чирвинским в 1919 г. По более поздним расчетам американского геохимика Б. Мейсона Земля в основном состоит из четырех элементов, среди которых преобладает железо (35%). Кислород занимает второе место (30%), кремний — третье (15%), магний — четвертое (13%). В сумме первые четыре элемента дают 93% состава Земли. Далее следуют никель (2,4), сера (1,9), кальций (1,1), алюминий (1,1) и натрий (0,57%).

**Луна.** Изучение Луны вступило в такую стадию, что можно уже говорить о геохимии Луны. Ценная информация получена с помощью аппаратов, совершивших мягкую посадку на поверхность Луны («Луна-16, 20», «Аполлон-11, 12» и др.) и доставивших на Землю лунные породы.

85% лунной поверхности составляют так называемые материки и лишь 15% — моря́. Материковые породы представляют собой брекчии, состоящие из обломков анортозитов, троктолитов и норитов, в меньшей степени базальтов. Характерна микропримесь метеоритного вещества. Породы образовались из расплава и в дальнейшем испытали удары метеоритов, вызвавшие их раздробление, а возможно и частичное плавление (базальты). Материковые породы формировались в сильно восстановительных условиях (в них обнаружено самородное желе-

зо). Характерен дефицит летучих компонентов, в частности отсутствие минералов, содержащих воду и $CO_2$. Возраст пород очень древний — 4,4—4,6 млрд. лет (но есть и более молодые — 3,9—4,1).

Лунные моря сложены базальтами, излияния которых происходили 3,8—3,1, возможно, 2 млрд. лет назад. По составу они в общем сходны с земными базальтами, отличаются от них меньшим содержанием трехвалентного железа и летучих компонентов ($H_2O$, $CO_2$).

У Луны нет гранитного слоя и, конечно, нет осадочных пород, так как там отсутствуют атмосфера и гидросфера. На поверхности Луны имеется слой мелкозема — так называемый реголит. Космические лучи, достигая поверхности Луны, осуществляют в реголите ядерные реакции. Так, в нем обнаружены изотопы гелия $^3He$, неона $^{20}Ne$, натрия $^{22}Na$, алюминия $^{26}Al$. Возможно, что с действием космических лучей связано и присутствие в поверхностном слое реголита следов железа, алюминия, кремния и титана в восстановленной (элементарной) форме.

В целом Луна значительно менее дифференцированное небесное тело, чем Земля. Ее средняя плотность равна 3,34 г/см$^3$, плотность поверхностных пород — 3,1—3,2 г/см$^3$.

**Звезды.** Спектральный анализ позволил определить химический состав звезд, в том числе Солнца. На поверхности Солнца при температуре около 6 000°С существуют атомы и даже некоторые молекулы и радикалы — $O_2$, $C_2$, OH, CH, MgF, CN, SrF и т. д. Всего в спектре солнечной атмосферы открыто до 72 элементов, среди которых абсолютно преобладают водород и гелий. Кларки солнечной атмосферы рассчитывают на $10^6$ атомов водорода. Для первых 13 элементов Л. Аллером и Дж. Россом в 1976 г. получены следующие величины:

| | | |
|---|---|---|
| H —$10^6$ | N —87 | Fe —32 |
| He—$6{,}3\cdot10^4$ | Si —45 | S —16 |
| O —$6{,}9\cdot10^2$ | Mg—40 | Ca —2,2 |
| C —$4{,}2\cdot10^2$ | Ne —37 | Ni —1,9 |
| | | Ar —1,0 |

Интересно, что относительное содержание малолетучих элементов близко к их содержанию в углеродистых хондритах.

В центральных частях звезд высокие температуры сочетаются с высокими давлениями. Это определяет особые формы существования вещества. Так, в центре Солнца температура колеблется около $10^7$ К, а давление достигает $10^{16}$ Па. В этих условиях вещество состоит из голых атомных ядер и свободных электронов, т. е. представляет собой полностью ионизированную плазму. В центре звезд-гигантов температура достигает $10^8$ К. В целом для звезд характерно *электронно-ядерное состояние вещества.* Теоретически возможно и нейтронное состояние с ядерной плотностью. Возможно, что к таким нейтронным звездам относятся пульсары (источники мощного пульсирующего радиоизлучения).

Полагают, что в центральных частях звезд при высоких температурах и давлениях происходит синтез атомных ядер, т. е. протекают ядерные реакции. За счет «сгорания» ядер водорода возникают ядра гелия, причем в этой реакции участвуют ядра углерода и азота. В результате подобного «цикла Бете» (по имени предложившего его американского физика) при синтезе 4 г гелия выделяется $3\cdot10^{12}$ Дж энергии. Эта реакция — один из возможных источников солнечной энергии.

Ядра тяжелых элементов, вероятно, возникают в результате различных реакций:

1. Синтеза ядер углерода $^{12}C$, кислорода $^{16}O$, неона $^{20}Ne$ из ядер гелия (альфа-частиц).

2. Синтеза ядер кремния $^{28}Si$, серы $^{32}S$, аргона $^{40}Ar$, кальция $^{40}Ca$ при захвате ядер гелия (альфа-частиц) ядрами кислорода $^{16}O$ и неона $^{20}Ne$.

3. Захвата атомными ядрами медленных нейтронов (*s*-процесс). Он приводит к образованию тяжелых атомных ядер до ядер висмута $^{209}Bi$ включительно.

4. Захвата быстрых нейтронов с образованием ядер калифорния $^{254}Cf$ (*r*-процесс). Этот процесс, возможно, имеет место при вспышках сверхновых звезд, так как вспышка затухает в течение 60 дней — времени полураспада $^{254}Cf$. Предполагается, что образование $^{6}Li$, $^{7}Li$, $^{9}Be$, $^{10}B$, $^{11}B$, $^{40}K$, $^{50}V$ и ряда других изотопов произошло в результате облучения протовещества Солнечной системы частицами высоких энергий космических лучей (А. К. Лаврухина). Следы подобных процессов обнаружены в метеоритах.

Таким образом, в химическом отношении звезды являются довольно простыми системами. Доступная для изучения часть Вселенной имеет в основном водородно-гелиевый состав. Космохимия оказалась однообразнее и, пожалуй, проще геохимии. Сбылось предсказание английского астрофизика Эддингтона, который в начале XX в. писал, что легче будет разобраться в составе звезд, чем в процессах, окружающих нас на Земле.

## ГЛАВА 3
## ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

А. Е. Ферсман предложил различать внутренние и внешние факторы миграции. К внутренним факторам он относил свойства химических элементов — их способность давать летучие или растворимые соединения, осаждаться из растворов и расплавов, сорбироваться и т. д. Все эти свойства определяются строением атомов. К внешним факторам относятся параметры обстановки миграции — температура *T*, давление *P*, кислотно-щелочные pH и окислительно-восстановительные Eh характеристики растворов и расплавов и т. д. Данная классификация условна, так как внешние факторы миграции одного элемента обусловлены внутренними факторами других (например, Eh и pH). Однако применительно к геохимии конкретного элемента такое деление вполне оправдано.

**Основной геохимический закон В. М. Гольдшмидта.** Согласно этому закону *абсолютное количество элементов, т. е. кларки, зависит от строения атомного ядра; распределение элементов, связанное с их миграцией,— от наружных электронов.* Это глубокое обобщение нуждается в некоторых коррективах. Кларки элементов в земной коре зависят как от атомного ядра, так и от строения электронных оболочек, определяющих химические свойства атомов. Ведущее значение все же имеют ядерные свойства — устойчивость ядер, содержание в них небольшого четного числа протонов и нейтронов, особенно кратное 4.

С другой стороны, и миграция зависит не только от химических свойств элементов, но и от их кларков, которые во многом определяют содержание элементов в растворах и расплавах, их способность к минералообразованию, осаждению (подробнее см. с. 51—54). Однако ведущее значение для миграции имеют химические свойства элемента, т. е. электронное строение. Следовательно, и распространенность элементов в земной коре (кларки) и их миграция связаны как со строением атомного ядра, так и строением наружных электронных оболо-

чек, причем в первом случае основное значение имеет строение ядра, а во втором — электронная структура атома. В этом и заключается поправка, которую вносит в закон Гольдшмидта современная геохимия. В своей первоначальной формулировке этот закон верен только для Космоса в целом.

**Формы нахождения химических элементов.** Способность элемента к миграции во многом зависит от формы его нахождения в данной системе. В. И. Вернадский предложил различать четыре основные формы нахождения химических элементов в земной коре: 1) горные породы и минералы (в том числе природные воды и газы); 2) живое вещество, 3) магмы (силикатные расплавы), 4) рассеяние.

Несомненно, что каждая группа может быть расчленена на подгруппы, типы, классы и т. д. Так, в первой группе резко различаются водные растворы и кристаллы (минералы), причем в пределах последних формы нахождения элементов также неодинаковы.

Е. М. Квятковский предложил различать минеральный, безминеральный, концентрированный и рассеянный виды существования элементов.

Пока химический элемент находится в кристаллической решетке, его индивидуальные свойства («внутренние факторы миграции») часто не проявляются, и геохимику приходится иметь дело с минералом как целым, с его свойствами. Так, хорошо известно, что калий и натрий образуют легкорастворимые соединения. Это дает основание предполагать их энергичную водную миграцию. Однако если калий входит в состав ортоклаза, а натрий альбита — минералов, устойчивых к выветриванию в сухом климате, то интенсивность миграции калия и натрия в этих условиях будет определяться не их свойствами, а скоростью разрушения кристаллической решетки полевых шпатов. В одной и той же системе, при одинаковых внешних факторах ($P$, $T$, pH и т. д.) интенсивность миграции натрия, входящего в состав альбита — $Na_2Al_2Si_6O_{16}$, эгирина — Na, $Fe[Si_2O_6]$, галита — NaCl будет различной. Аналогично различна интенсивность миграции сульфидной и сульфатной серы (например, в $FeS_2$ и $FeSO_4$), окисного, силикатного, фосфатного и прочего железа и т. д.

*Входя в состав минералов, элемент как бы теряет свои индивидуальные свойства и его дальнейшая миграция определяется податливостью к разрушению кристаллической решетки.* Поэтому низкая миграционная способность элемента в данной системе часто зависит не от его химических свойств, а от трудной разрушаемости кристаллической решетки минералов, в состав которых он входит.

Таким, образом, *при изучении геохимии систем необходимо учитывать не только свойства элементов и параметры среды миграции, но и формы нахождения элементов в данной системе.*

**Экстенсивные и интенсивные параметры миграции. Уравнение интенсивности миграции.** В химии *экстенсивными* называют параметры, обладающие аддитивными свойствами, зависящими от размеров системы или фазы, от массы элементов (объем, энтропия, масса и т. д.). *Интенсивные параметры* не обладают аддитивными свойствами и не зависят от размера системы или фазы (сила, давление, температура, химический потенциал и т. д.).

Миграцию химических элементов, как и всякую работу, можно выражать через произведение экстенсивных и интенсивных параметров [1].

[1] Например: 1) механическая работа — $dW = Fdl$; 2) работа давления газа — $dW = PdV$; 3) изменение химической энергии — $dE = \mu dn$; 4) изменение количества теплоты — $dQ = CdT$, $dQ = TdS$. При этом сила $F$, дав-

Интенсивность миграции $P_X$ может быть выражена с помощью особого уравнения, которое было выведено автором в 1941 г. Допустим, что в изучаемой системе количество атомов элемента $X$ измеряется величиной $b_X$, причем за промежуток времени $dt$ мигрировало $db_X$ атомов. Очевидно, скорость миграции будет определяться величиной $db_X/dt$. Однако данная величина еще не характеризует интенсивность миграции, так как не учитывает общей массы атомов элементов $X$ ($b_X$). Если разделить скорость $db_X/dt$ на $b_X$, то и получится интенсивность миграции элемента $X$ в данной системе — $P_X$:

$$P_X = \frac{1}{b_X} \cdot \frac{db_X}{dt}.$$

При процессах выноса элементов (эмиграции) $P_X$ представляет собой количество элемента $X$, перешедшее в подвижное состояние (например, из горных пород в во́ды) за единицу времени в расчете на единицу массы вещества элемента, содержащегося в системе (породе). Интенсивность эмиграции $P_X$ — это скорость выщелачивания 1 г вещества данного элемента.

Величину $db_X/b_X$ можно рассматривать как самостоятельную бесконечно малую величину и обозначать $dU$. Тогда формула интенсивности миграции примет более простой вид:

$$P_X = \frac{dU}{dt}.$$

Отсюда получаем $dU = P_X \cdot dt$, т. е. $dU$ — произведение интенсивности миграции на бесконечно малый промежуток времени $dt$, в течение которого интенсивность сохраняет значение $P_X$; $dU$ можно назвать *элементарным импульсом миграции*, $U$ — *импульсом миграции*. Он представляет собой сумму элементарных импульсов миграции за промежуток времени $t_2 - t_1$:

$$U = \int_{t_1}^{t_2} P_X \cdot dt.$$

Для определения $U$ необходимо знать зависимость интенсивности миграции $P_X$ от времени, которая в большинстве случаев неизвестна. Однако если принять, что в изучаемом процессе интенсивность миграции постоянна ($P_X = \text{const}$), то уравнение интегрируется:

$$U = P_X (t_2 - t_1);$$

$$P_X = \frac{U}{t_2 - t_1}, \text{ или, принимая } t_1 = 0,$$

$$P_X = U/t.$$

Напомним, что $dU = \frac{db}{b}$ и $U = \int_{b_1}^{b_2} \cdot \frac{db}{b}$ или

$$U = \ln \frac{b_2}{b_1}.$$

Преобразование формулы дает

$$b_2 = b_1 \cdot e^U = b_1 \cdot e^{P_X (t_2 - t_1)},$$

где $b_1$ — содержание элемента $X$ в системе до начала изучаемого процесса, в момент времени $t_1$; $b_2$ — количество элемента $X$ в системе к моменту времени $t_2$.

Зависимость количества элемента $X$ в системе от времени в данном случае передается экспонентой (рис. 8). Эту

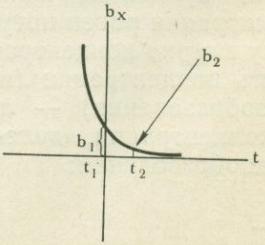



Рис. 8. Изменение содержания элемента $X$ в системе при постоянной величине интенсивности миграции $P_X$.

ление $P$, химический потенциал $\mu$, температура $T$ — интенсивные параметры, а расстояние $l$, объем $V$, масса $n$, мольная теплоемкость $C$ и энтропия $S$ — экстенсивные.

формулу можно использовать для приблизительного расчета интенсивности миграции элементов. Например, наши ориентировочные расчеты для коры выветривания влажных субтропиков Аджарии показали, что если исходить из длительности выветривания в 1 млн. лет, ежегодно из коры выветривания выносились миллионные доли от каждого грамма Si, Al, Ca, Mn, K, Na, находящихся в этом году в коре выветривания, и стотысячные доли от каждого грамма магния. Принимая возраст коры выветривания 10 млн. лет, получаем интенсивность выветривания в 10 раз меньшую. Величины импульса миграции ($U=\ln(b/a)$) колебались от —0,75 для магния до —4,37 для калия.

Время миграции ($t_2 - t_1$) одинаково для всех элементов данной системы, поэтому для элементов $X$ и $Y$ можно написать: $P_X/P_Y = U_X/U_Y$. Следовательно, для конкретной системы можно рассчитать интенсивность миграции элемента $X$ относительно элемента $Y$.

Уравнение интенсивности миграции применимо и для характеристики иммиграции — поступления химического элемента в систему, его концентрации (в частности — рудообразования). При этом $P_X$ приобретает положительное значение, так как $b_2 > b_1$ [1].

Отношение $b_2/b_1$ в этом случае представляет собой кларк концентрации элемента $X$ ($KK$) (см. с. 46). Поэтому для процессов концентрации импульс миграции равен натуральному логарифму кларка концентрации, а интенсивность концентрации (в том числе рудообразования) — логарифму кларка концентрации, деленному на время рудообразования:

$$P_X = \frac{U}{t} = \frac{\ln KK}{t}.$$

Рассмотрим, например, интенсивность миграции меди при образовании ее месторождения, принимая, что рудоносные растворы внедрялись в породы с кларковым содержанием металла ($b_1$) $4{,}5 \cdot 10^{-3}$%. Допустим, что содержание меди в руде достигает 2% ($b_2$). Импульс миграции

$$U = \ln KK = \ln \frac{2}{5 \cdot 10^{-3}} = 5{,}98,$$

т. е. составляет величину, близкую по абсолютному значению к величине $U$ для коры выветривания, но обратную по знаку. Если принять, что времена рудообразования и выветривания близки, то и интенсивность миграции в обоих процессах совпадет.

Из уравнения интенсивности миграции следует, что $P_X$ уменьшается с увеличением $b_X$, т. е. содержанием элемента $X$ в системе. Это легко объяснить, используя закон действия масс: чем ниже содержание элемента в природных системах, тем меньше возможностей для образования насыщенных растворов и образования самостоятельной минеральной фазы, больше возможностей для миграции (конечно, при сравнении элементов, обладающих близкими химическими свойствами).

**Геохимические барьеры.** В практическом отношении особенно важны те участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация. Эти участки автор предложил называть *геохимическими барьерами* (1961). В основу их классификации положены виды миграции. Выделяется два основных типа геохимических барьеров — *природные* и *техногенные*. Природные в свою очередь разделяются на три класса:

[1] Напомним, что все построения предполагают постоянство интенсивности миграции (независимость $P$ от времени).

1) *механические барьеры* — участки резкого уменьшения интенсивности механической миграции; 2) *физико-химические барьеры* — участки резкого уменьшения интенсивности физико-химической миграции; различают окислительные *A*, восстановительные *B* и *C*, щелочные *D*, кислые *E* и прочие барьеры; 3) *биогеохимические барьеры* связаны с уменьшением интенсивности биогенной миграции (угольные залежи, торф, концентрации металлов в гумусовых горизонтах почв и т. д.).

Техногенные геохимические барьеры — результат техногенной миграции. Они также разделяются на три класса — *механические, физико-химические* и *биогеохимические барьеры*. Изучение техногенных барьеров приобретает важное значение в связи с охраной природы и борьбой с загрязнением окружающей среды.

Геохимические барьеры возникают в магме, гидротермальных растворах, почвах, корах выветривания, реках, морях и других системах, поэтому геологические условия формирования барьеров очень разнообразны, но их геохимическая сущность в самых различных частях земной коры нередко одинакова. Так, восстановительный сероводородный барьер известен в морской воде (например, в Черном море), в илах морей, океанов, соленых озер, в солончаковых почвах, в подземных водах на участках разрушающихся нефтяных месторождений, в зоне цементации сульфидных руд и т. д.

Размеры барьеров различны и можно говорить о макро-, мезо-, и микробарьерах (аналогично макро-, мезо- и микрорельефу, климату и т. д.). Следовательно, главное значение имеют не абсолютные, а относительные размеры барьеров. Барьеры — это граница, переходная область, где одна устойчивая обстановка на сравнительно коротком расстоянии сменяется другой. Например, зона встречи пресных речных вод

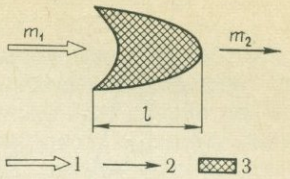



Рис. 9. Параметры геохимического барьера:
*1* — направление миграции химических элементов до барьера, *2* — после барьера, *3* — область концентрации элементов на барьере (рудные тела, аномалии и др.), $m_1$ — геохимические характеристики среды до барьера, $m_2$ — после барьера, $l$ — длина барьера

с морскими в устьях рек представляет собой геохимический барьер шириной в сотни и тысячи метров, но по сравнению с пространствами океана и длиной рек (тысячи километров) это ничтожная величина. В почвах мощность отдельных горизонтов обычно измеряется десятками сантиметров, а граница между ними (геохимический барьер) — миллиметрами и сантиметрами.

Изменение геохимических показателей $m$ ($t$, $P$, Eh, pH и т. д.) в направлении миграции химических элементов называется *градиентом барьера* $G$ (рис. 9):

$$G = dm/dl \text{ или } G = (m_1 - m_2)/l,$$

где $m_1$ — значение данного геохимического показателя до барьера, $m_2$ — после барьера, $l$ — ширина барьера.

При изучении геохимических барьеров желательно строить функции $m = f(l)$ и устанавливать тип кривой.

*Контрастность барьера* $S$ характеризуется отношением величины геохимических показателей в направлении миграции до и после барьера:

$$S = \frac{C_{X_1}}{C_{X_2}} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Интенсивность накопления элемента (например, рудообразования) увеличивается с ростом контрастности и градиента барьера. Отметим еще 2 условия, благоприятствующих рудообразованию на геохимических барьерах:

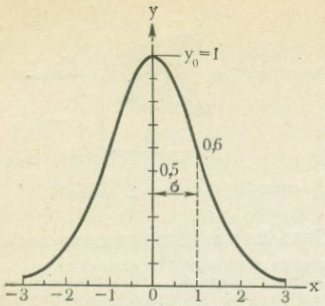



Рис. 10. Кривая нормального распределения

Рис. 11. Распределение содержания брома в калийных солях аппроксимируется нормальным законом (по И. П. Шарипову)

1. Для рудообразования необходимо, чтобы на барьере из растворов полностью осаждались рудные элементы и почти не осаждались сопутствующие. В противном случае рудный процесс будет «подавлен» большим количеством осаждающихся нерудных элементов, что приведет к разубоживанию руд. Если данное условие соблюдается, то рудообразование в ряде случаев возможно из весьма бедных вод с концентрацией рудных элементов порядка $n \cdot 10^{-5}$ г/л (с. 324).

2. Рудообразованию благоприятствует длительность процесса — за геологически длительный промежуток времени на барьерах из бедных вод возможно значительное накопление рудных элементов (конечно, при соблюдении пункта 1). Именно большой длительностью процесса объясняют некоторые авторы накопление в морских илах урана и других редких элементов.

**Законы распределения химических элементов в системах.** Если на содержание химического элемента в системе влияет большое число равновероятных случайных причин, то распределение элемента подчиняется *нормальному закону,* графическим выражением которого служит кривая Гаусса (рис. 10):

$$f(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\left[-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right]}.$$

При нормальном распределении наиболее вероятным значением служит *среднее арифметическое* $\bar{x}$, которое совпадает с модой (наиболее распространенным значением) и медианой (среднее значение в ранжированном ряде величин). Так, вхождение калия в кристаллическую решетку микроклина зависит от большого числа факторов. Распределение калия в микроклинах подчиняется нормальному закону. По А. А. Шиманскому и Г. А. Базанову, этому же закону подчиняется распределение лития в кварцево-биотитовых сланцах, а по И. Шарипову,— распределение брома в сильвинитах сильвинитового месторождения. Правда, построение кривых на основе опытных данных, как правило, позволяет говорить лишь о некотором приближении к нормальному закону, т. е. об аппроксимации (рис. 11).

К параметрам нормального распределения кроме среднего арифметического $\bar{x}$ относится также величина σ, или *среднее квадратичное отклонение,* которое характеризует разброс изучаемой величины — представительность среднего арифметического.

Важным показателем является и *коэффициент вариации V:*

$$V = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100\%.$$

Например, если $\bar{x}$ лития в кварцево-биотитовых сланцах составляет $4{,}2 \cdot 10^{-3}\%$, то $\sigma = \pm 2{,}3 \cdot 10^{-3}\%$, а $V$ составляет 12%:

$$V = \frac{2{,}3 \cdot 10^{-3}}{4{,}2 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 12\%.$$

Когда $\sigma$ равна $12{,}6 \cdot 10^{-3}$, $V$ составляет 300%.

Среднее арифметическое $x$ содержания брома на сильвинитовом месторождении (рис. 11) равно $4{,}463 \cdot 10^{-2}\%$, а $\sigma = 1{,}357 \cdot 10^{-2}\%$, что дает коэффициент вариации 30%:

$$\left(V = \frac{\sigma}{\bar{x}} 100\right).$$

Расчет по формуле Гаусса показывает, что в пределах $\bar{x} \pm \sigma$ находится 68,3% значений. Если же пользоваться величиной $\bar{x} \pm 3\sigma$, то в ее пределах будет уже 99,7% значений, т. е. можно быть уверенным, что из 1 000 значений 997 будут относиться к рассматриваемой совокупности и лишь три останутся за ее пределами. Следовательно, если распределение элементов в данной системе подчиняется нормальному закону, то с вероятностью 99,7 можно считать, что все значения, отличные от $\bar{x} \pm 3\sigma$, будут относиться к *геохимическим аномалиям* $C_a$. За нижний предел аномальности $C_a$ нередко принимают величину $C_ф \pm 3\sigma$:

$$C_a \geqslant C_ф \pm 3\sigma,$$

$C_ф$ — фоновая концентрация (среднее арифметическое).

Нижний предел аномального содержания лития в кварцево-биотитовых сланцах составит: $C_a = C_ф + 3\sigma = 4{,}2 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-3} = 1{,}11 \cdot 10^{-2}\%$. При $C_a \geqslant \bar{x} + 3\sigma$ аномалия положительна, а при $C_a < \bar{x} - 3\sigma$ отрицательна.

Опытным путем установлено, что в природе возможны геохимические аномалии, соответствующие и менее «жестким» критериям: $C_a \geqslant C_ф \pm 2\sigma$ или даже $C_a \geqslant C_ф \pm \sigma$.

Распределение химических элементов, аппроксимирующееся нормальным законом, наблюдается в некоторых минералах, породах, почвах, водах. Чаще, однако, распределение подчиняется *логарифмически нормальному (логнормальному) закону*, когда нормальное распределение характерно не для самой величины, а для ее логарифма. Параметрами в этом случае будет уже не среднее арифметическое, а среднее геометрическое и не $\sigma$, а ее логарифм, обозначаемый символом $\varepsilon$. В соответствии с законами логарифмов «жесткий» критерий аномальности будет $C_a \geqslant C_ф \cdot \varepsilon^3$, а более мягкие: $C_a \geqslant C_ф \cdot \varepsilon^2$ и $C_a \geqslant C_ф \cdot \varepsilon$.

Советский ученый Н. К. Разумовский в 1940 г. доказал, что статистическое распределение свинца, цинка, никеля и золота в коренных месторождениях подчиняется логнормальному закону. В 1948 г. он подчеркнул важность этого закона для геологии. Позднее Л. Аренс (1954, 1957), очевидно, не зная о работах Разумовского, установил, что распределение многих редких и рассеянных элементов в изверженных породах подчиняется логнормальному закону, который, по его мнению, может рассматриваться в качестве основного закона геохимии. Обсуждение этого вопроса в СССР и за рубежом показало, что логнормальный закон по своей значимости не может претендовать на роль основного закона геохимии.

Распределение элементов в одних и тех же объектах нередко подчиняется разным законам. Например, если распределение калия в некоторых микроклинах и мусковитах аппроксимируется нормальным законом, то распределение лития, рубидия и цезия — логнормальным. Это объясняют разной ролью элементов в решетке — калий является элементом «хозяином», а ру-

бидий, цезий и литий — изоморфными примесями.

По Д. А. Родионову, распределение элементов в минералах чаще всего подчиняется логнормальному закону. Этот же закон характерен и для распределения в изверженных породах тех элементов, которые концентрируются в одном минерале. Элементы, рассеянные в приблизительно равных количествах во многих минералах изверженной породы, подчиняются нормальному закону.

Нередко распределение химических элементов в системах не аппроксимируется нормальным и логнормальным законами. Иногда это связано с включением в выборку неоднородных совокупностей, а часто также с действием более сложных законов, которые изучаются в математической статистике (распределение Вейбулла, Пирсона и др.).

**Характеристика миграции с помощью коэффициентов.** Этот метод широко распространен в геохимии, которая заимствовала его у химической петрографии (Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, П. Ниггли, А. Н. Заварицкий и др.). Так, Ф. Ю. Левинсон-Лессинг предложил вычислять коэффициент кислотности магматических пород, равный отношению числа атомов кислорода, связанных с кремнием, к числу атомов кислорода, связанных с основаниями. П. Ниггли ввел ряд коэффициентов — *al*, *fm*, *C*, *alk*, сумма которых принимается за 100. В совокупности они характеризуют химизм магматических пород: *al* — относительное молекулярное количество $Al_2O_3 + Cr_2O_3$; *fm* — $FeO + MgO + MnO + NiO$; *C* — $CaO + BaO + SrO$; *alk* — $K_2O + Na_2O + Li_2O$.

Широкий набор коэффициентов используется при изучении геохимии коры выветривания, подземных вод, минералов и других систем. Так, И. И. Гинзбург геохимические особенности коры выветривания характеризовал с помощью коэффициентов окисления $\left(\frac{Fe_2O_3}{FeO}+\frac{MnO_2}{MnO}\right)$, гидролиза $\left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3+(FeO+Fe_2O_3)\text{ силикат}}\right)$ и т. д.

В гидрогеохимии широко используются хлор-бромный коэффициент $\left(\frac{rCl}{rBr}\right)$ и другие $\left(\frac{rNa}{rCl}\text{ и т. д.}\right)$. Например, $\frac{rSO_4}{rCl}$ позволяет отличать воды, связанные с зоной окисления сульфидов, от вод континентального засоления.

**Кларки концентрации.** Отношение содержания элемента в данной системе к его кларку в земной коре В. И. Вернадский в 1937 г. предложил именовать *кларком концентрации* (*КК*). При расчете *КК* за основу берется среднее арифметическое (в случае нормального закона) или среднее геометрическое (при логнормальном распределении). Следует также определять пределы колебания *КК* ($\bar{x}\pm3\sigma$). При неизвестном законе распределения практически приходится оперировать средним арифметическим.

С помощью *КК* содержание элемента в системе выражается в единицах кларков. Во многих случаях этот способ имеет преимущества по сравнению с массовыми и атомными процентами и другими способами выражения результатов анализов. В частности, огромные различия в кларках определяют несопоставимость масштабов при графическом изображении распределения различных элементов. Логарифмический масштаб сильно искажает реальные соотношения и лишает график наглядности. Использование *КК* дает значительно более контрастные данные. Если *КК* элемента меньше 1, то для повышения контрастности распределения рационально пользоваться величиной, обратной

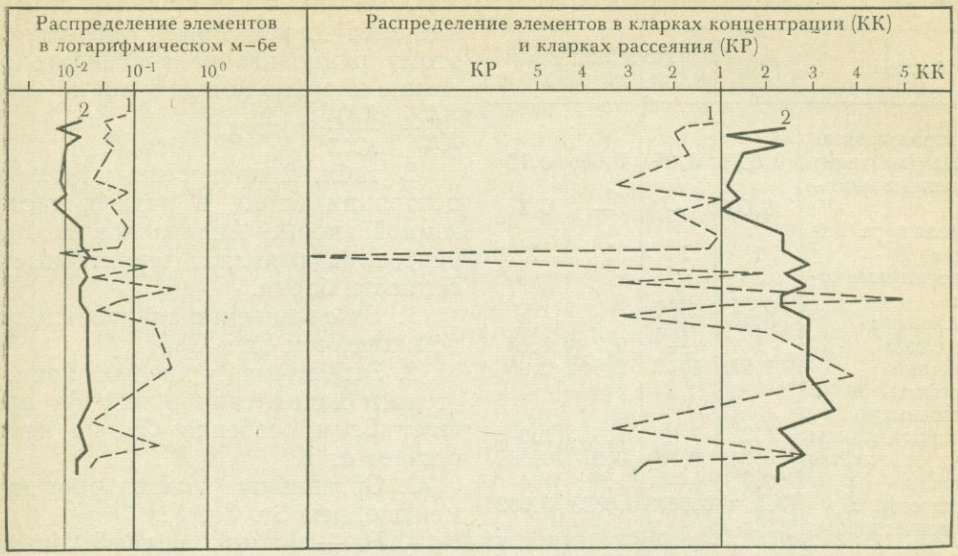



Рис. 12. Распределение марганца (*1*) и цинка (*2*) по профилю континентальных отложений в Казахстане (по Л. Д. Кудериной)

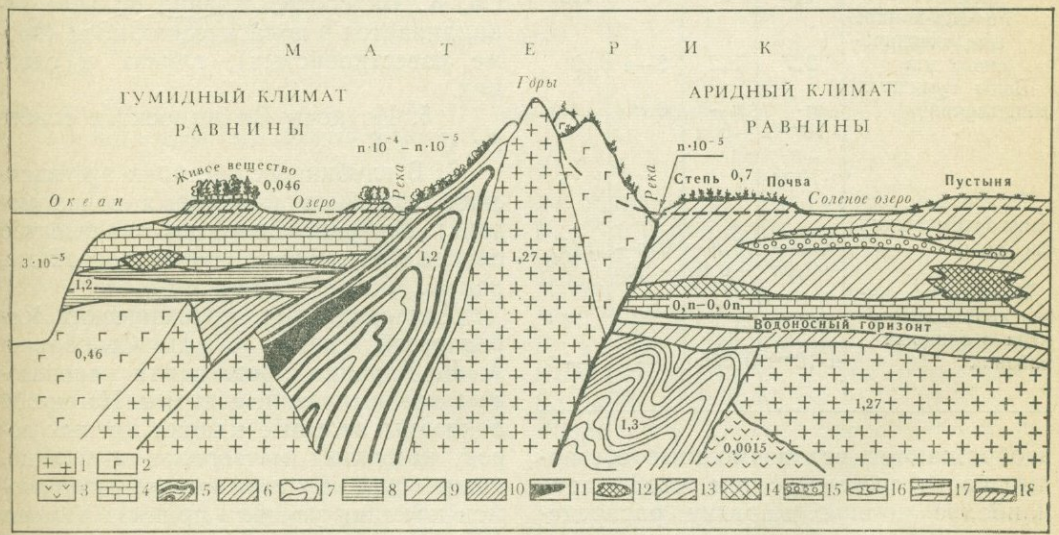



Рис. 13. Кларки концентрации бария в земной коре (по А. И. Перельману):

*1* — изверженные породы кислые; *2* — то же, основные; *3* — то же, ультраосновные, *4* — известняки; *5* — сланцы углеродисто-кремнистые; *6* — песчаники; *7* — глины и сланцы; *8* — глины; *9* — терригенные породы; *10* — бокситы; *11* — антрацит; *12* — нефть; *13* — глубоководная глина; *14* — бурый уголь; *15* — галолиты; *16* — гипсолиты, *17* — рассолы; *18* — почва

*КК*,— кларком рассеяния (*КР*), представляющим собой отношение кларка элемента в литосфере к его содержанию в данной системе (рис. 12).

Данные о кларках концентрации и рассеяния помещают на схемах, иллюстрирующих строение земной коры или какой-либо системы. На схеме условно

**Таблица 2. Кларки концентрации бария**

| Система | $KK$ | $\frac{KK\ Ba}{KK\ Sr}$ | $\frac{KK\ Ba}{KK\ Ca}$ | $\frac{KK\ Ba}{KK\ K}$ |
|---|---|---|---|---|
| Ультраосновные породы (мантия?) | 0,0015 | 0,05 | 0,006 | 0,15 |
| Каменные метеориты | 0,009 | — | — | 0,3 |
| Земная кора (литосфера) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Изверженные породы: | | | | |
| основные | 0,46 | 0,34 | 2 | 1,4 |
| средние | 1 | — | 0,7 | 1,08 |
| кислые | 1,27 | 1,4 | 2,54 | 0,95 |
| Биосфера и ее производные: | | | | |
| глины и сланцы | 1,2 | 0,9 | 1,5 | 1,3 |
| живое вещество | 0,046 | 0,76 | 0,27 | 0,38 |
| почвы | 0,7 | — | 1,5 | 1,4 |
| гидросфера | $3{,}10^{-5}$ | 0,0013 | 0,0023 | 0,002 |
| Пелагические илы: | | | | |
| известковые | 2 | 0,6 | — | 4 |
| глинистые | 3 | 1,5 | — | 2,7 |
| кремнистые | 1,5 | 2 | — | 2,5 |
| Fe=Mn-конкреции океанического дна | 2,7 | 1,2 | 3—4 | 9 |
| Воды гумидных ландшафтов | $n\cdot 10^{-4}$—$n\cdot 10^{-5}$ | $n$—$0{,}n$ | $0{,}n$ | 1 (?) |
| Глубинные рассолы артезианских бассейнов | $0{,}n$—$0{,}0n$ | $0{,}n$—$0{,}0n$ | $0{,}n$—$0{,}0n$ | 1 (?) |
| Воды зоны интенсивного водообмена в аридных районах | $n\cdot 10^{-5}$ | $0{,}00n$ | — | — |

изображаются все возможные составные части системы с тем, чтобы дать наиболее полную картину распределения элемента. Такую схему можно именовать «идеальной» (рис. 13).

Распределение элемента в различных системах можно также показывать на графиках, отображающих их статистические параметры. Часто необходимо сравнивать распределение элементов $X$, $Y$, $Z$ и т. д. в разных системах. Различия в кларках в этом случае затрудняют оценку миграции, поэтому рациональнее сравнивать отношение кларков концентрации $\frac{KKX}{KKY}$, $\frac{KKX}{KKZ}$ и т. д.

В табл. 2 приведены кларки концентрации бария в разных системах земной коры. Анализ кларков концентрации выявляет характерные особенности бария.

1. Ba сильнее накапливается в земной коре, чем Sr и Ca.

2. Это элемент кислых магм. По степени накопления в них Ba превышает Sr и особенно Ca, но немного отстает от K.

3. Организмы концентрируют Ba меньше, чем Sr, Ca, K.

4. Ba — слабый водный мигрант. Его способность концентрироваться в морской воде намного ниже, чем у Sr, Ca, K. Ba соответственно сильнее накапливается в пелагических илах (кроме известковистых), глинах и сланцах.

5. Из почв Ba выносится слабее Sr, Ca и K.

6. В глубинных рассолах артезианских бассейнов (и иловых водах морей?) Ba накапливается значительно слабее Ca и Sr, но примерно так же, как K.

Для сравнения геохимических особенностей систем А. П. Соловов и А. В. Гаранин предложили использовать геохимические спектры. На рис. 14 показаны атомные кларки кислых пород, каменных метеоритов и Солнца, причем для каждой системы число атомов кремния условно принято равным $10^6$. Монотонная убывающая линия *1* отвечает кларкам элементов в кислых породах, т. е. элементы расположены в последовательности уменьшения их кларка. Линия *2* отвечает среднему содержанию элементов в каменных метеоритах, а линия *3* — на Солнце. Так как последовательность элементов в

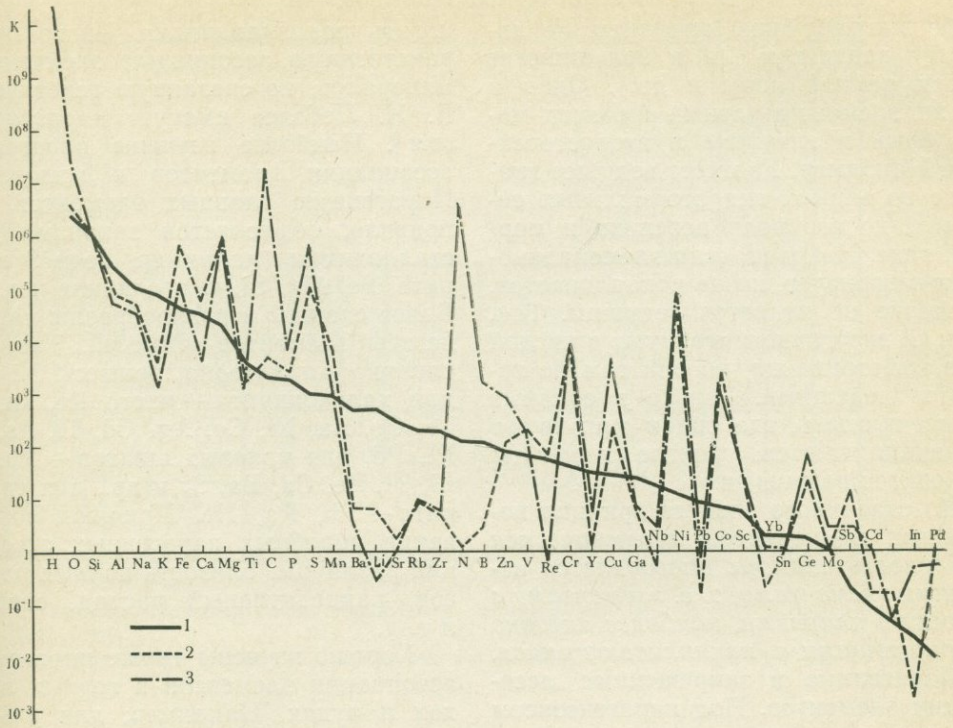



Рис. 14. Атомные кларки кислых пород (*1*), каменных метеоритов (*2*) и Солнца (*3*). Содержание Si в каждой системе принято равным $10^6$

этих случаях задана заранее, то вторая и третья линии уже не монотонны, для них характерны пики и минимумы. Отчетливо выявляется преобладание на Солнце водорода, дефицитность лития, избыток азота. В каменных метеоритах по сравнению с гранитоидами много магния, хрома, но значительно меньше щелочных металлов.

**Ведущие элементы, принцип подвижных компонентов.** Условия миграции химических элементов в данной системе определяются небольшим числом химических элементов, ионов и соединений, которые могут быть названы *ведущими*. Например, геохимия гидротермальных систем во многом определяется S, $SiO_2$, F, Cl, $CO_2$, $H^+$- и $OH^-$-ионами. Геохимическое своеобразие морей и океанов определяется кислородом, растворенным в воде, Cl, Na, S и небольшим числом других элементов. В таежных болотах ведущими являются Fe, Mn, $H^+$ и т. д. Химические элементы с низкими кларками не могут быть ведущими — они вынуждены мигрировать в той обстановке, которую создают ведущие элементы. Различия в кларках определяют ведущую роль серы и второстепенную теллура, ведущее значение натрия и неведущее рубидия, лития, цезия и т. д.

Редкие элементы в местах их концентрации (например, в месторождениях) становятся ведущими (Hg, U, Mo и т. д.).

Ведущее значение элемента зависит не только от кларка. Важно, чтобы элемент мигрировал и накапливался в данной системе. Распространенные,

слабо мигрирующие элементы не являются ведущими (Al в большинстве систем земной коры и др.). Один и тот же элемент в разных системах может быть и ведущим и второстепенным. Например, Fe имеет ведущее значение во многих гидротермальных системах, но его роль невелика в морской воде. Наконец, если элемент энергично мигрирует, но не накапливается, он также не является ведущим. Так, Na и Cl энергично мигрируют в кислой коре выветривания, но они там не являются ведущими. Только в соляных озерах пустынь, где они и мигрируют и накапливаются, данные элементы становятся ведущими.

Из сказанного следует принцип подвижных компонентов: *геохимическая особенность системы определяется ведущими элементами, т. е. элементами с высокими кларками, наиболее активно мигрирующими и накапливающимися.*

**Парагенные и запрещенные ассоциации элементов.** Под парагенезисом химических элементов понимают их совместную концентрацию, обусловленную единым процессом, т. е. эта ассоциация закономерная. *Парагенная ассоциация элементов* может быть как одновременной, так и неодновременной, связанной, например, с последовательным осаждением элементов в процессе постепенного охлаждения расплава или раствора. Понятие о парагенезисе элементов ввел в 1909 г. В. И. Вернадский. В дальнейшем парагенезису элементов уделялось много внимания в трудах В. М. Гольдшмидта (на кристаллохимической основе), А. Е. Ферсмана (с использованием геоэнергетики), А. А. Саукова, В. В. Щербины, А. С. Уклонского, К. А. Власова и других геохимиков, так как, по существу, одна из главных задач геохимии и состоит в изучении парагенных ассоциаций элементов в системах. Элементы, входящие в парагенную ассоциацию, А. С. Уклонский предложил именовать *параэлементами.* Чисто пространственную ассоциацию элементов и минералов, не связанную генетически, В. И. Лебедев именует *парастерезисом*[1]. Наиболее изучены парагенные ассоциации элементов в минералах. Парагенезис главных элементов, как правило, объясняется законами кристаллохимии (например, Fe и S в пирите, Fe, Mg, Si, O в оливине и т. д.). Более сложны и разнообразны парагенезисы элементов-примесей. Так, для оливина характерна примесь Ni, Co, для халькопирита — часто Re, In, Se, Te, Ge, Au, Ni, Co, Ag, Cd, Tl, As, Sb, Pt, Pd, для полевых шпатов — Rb, Cs, Li, Tl, Be, Ca, Ba, Sr и др., для уранинита — Pb, Ra, He. Причины образования подобных парагенных ассоциаций различны: близость ионных радиусов, радиоактивный распад, сорбция и т. д.

Хорошо изучены также парагенные ассоциации элементов в горных породах и рудах. Например, для ультраосновных пород характерна ассоциация Mg, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Pd, Pt, для пегматитов — K, Rb, Li, Cs, Be, TR, Zr, Nb, Ta, F и др., для многих экзогенных урановых руд — Mo, Se, V, Re.

---

[1] До работ Вернадского в течение 100 лет существовало понятие о парагенезисе минералов, основы которого были в 1798 г. заложены В. М. Севергиным. Он ввел представление о «смежности минералов». В 1849 г. И. Брейтгаупт, установив близкое понятие, предложил новый термин «парагенезис» и, что особенно важно, подробно охарактеризовал это явление. Он подчеркивал большое значение изучения парагенезиса минералов в рудной геологии. В дальнейшем в минералогии и науке о рудных месторождениях парагенезису минералов уделялось большое внимание. В истории учения о парагенезисе минералов Ферсман особенно подчеркивал роль трудов В. Линдгрена, Я. Вант-Гоффа, Ф. Ю. Левинсон-Лессинга, П. Н. Чирвинского, П. Ниггли. Велись дискуссии и по поводу самого термина «парагенезис»: некоторые авторы предлагали лишить его генетического содержания, относить к парагенезису любое совместное нахождение минералов.

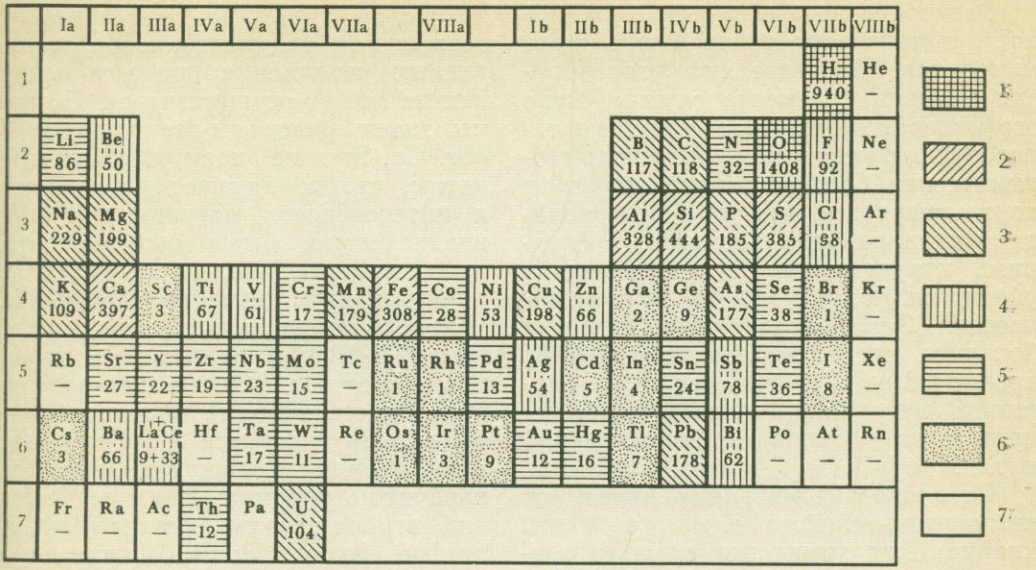



Рис. 15. Числа минеральных видов, образуемых химическими элементами в земной коре (по А. С. Поваренных):

*1* — свыше 500; *2* — от 500 до 250; *3* — от 250 до 100; *4* — от 100 до 40; *5* — от 40 до 10; *6* — от 10 до 1; *7* — отсутствуют

Понятие парагенезиса элементов применимо и к более крупным системам — рудным месторождениям, корам выветривания, геологическим формациям и т. д. Например, для пермской красноцветной формации Приуралья характерны парагенные ассоциации меди, хрома, ванадия. Медь и хром не встречаются вместе, они образуют самостоятельные месторождения «медистых песчаников» и «волконскоита», но оба типа месторождений характерны для одной формации.

Можно говорить и о парагенных ассоциациях элементов в еще более крупных системах — артезианских бассейнах, складчатых поясах, платформах и щитах с их металлогенической специализацией, земных оболочках и, наконец, о Земле в целом. Так, для земного ядра, вероятно, характерна парагенная ассоциация Fe и Ni, для литосферы — O, Si, Al и других литофильных элементов, для атмосферы — N, O и Ar.

Кроме парагенных различают *запрещенные ассоциации элементов* (отрицательный парагенезис), т. е. ассоциации, невозможные в земной коре или данной системе. Понятие «запрещенные ассоциации» относится и к минералам. Примером отрицательного парагенезиса минералов служат нефелин и кварц, а элементов — никель и барий (в минералах), хром и уран в рудах, медь и марганец (в осадочных формациях) и т. д.

В случае значительной концентрации элементов парагенная ассоциация устанавливается легко по данным определения их содержания в конкретной системе. Сложнее решается вопрос при малых концентрациях, когда необходимы количественные критерии. Они могут быть получены на основе статистических зависимостей.

**Разнообразие миграции, способность к минералообразованию и число минералов.** Показателями разнообразия миграции элемента служат число его минералов, число генетических типов рудных месторождений, число геохимических барьеров, на которых он концентрируется, и т. д. Так, сравнивая миграцию двух элементов с близкими кларками — Cl и S нетрудно убедиться, что у S миграция разнообразнее. Это находит выражение в большом числе минералов у S (385 против 98 у Cl), большей роли биогенной миграции, большем числе генетических типов месторождений и т. д.

Разнообразие миграции зависит от химических свойств элемента и его кларка. Для химически сходных элементов разнообразие миграции часто уменьшается с уменьшением кларка (у цезия меньше, чем у натрия, у селена меньше, чем у серы, и т. д.).

От кларка и *КК* во многом зависит способность элемента к минералообразованию: число минералов уменьшается с уменьшением кларков. По подсчетам А. А. Саукова, для элементов с кларками от 1 до 10% среднее число минералов на один элемент декады составляет 239, а для элементов с кларками $10^{-5}$—$10^{-6}$ только 23. Прямая пропорциональность здесь, естественно, отсутствует в связи с влиянием химических свойств элементов, но все же роль кларков очевидна. С уменьшением кларков уменьшается активная концентрация элементов (конечно, при сходных химических свойствах), труднее достигается произведение растворимости и выпадение самостоятельной твердой фазы из природных вод, газовых систем и расплавов. Так, высокие кларки Ca, Mg, Sr, Na определяют большие их концентрации в водах и возможность осаждения в результате испарения вод. Малые кларки Li, Cs, Be определяют столь низкие их концентрации в водах, что осаждение и минералообразование данных металлов в процессе испарения не может осуществиться. Поэтому мы знаем минералы-эвапориты у Na, Mg, Ca, Sr и не знаем у Cs и Be. Отметим, что по химическим свойствам и интенсивности миграции Cs и Be вполне могли бы концентрироваться при испарении аналогично Na и Mg.

Вторичные минералы урана — элемента со сравнительно низким кларком ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$%) встречаются на урановых месторождениях, где содержание данного металла высокое. Только там обнаруживаются фосфаты, арсенаты, молибдаты, ванадаты, сульфаты, карбонаты уранила. Вне месторождений эти минералы отсутствуют или крайне редки. Если бы уран имел кларк, как у кальция или железа, то его вторичные минералы были бы распространены очень широко — аналогично кальциту, гипсу, лимониту.

В группе щелочноземельных металлов растворимость сульфатов уменьшается с ростом порядкового номера: наименее растворим $RaSO_4$. Вместе с тем известны минералы — сульфаты Ca, Mg, Sr, Ba, но не известны сульфаты радия. Причина заключается в чрезвычайно малом кларке радия (около $2 \cdot 10^{-10}$), определяющем его низкое содержание в природных водах ($n \cdot 10^{-11}$ г/л), исключающее достижение произведения растворимости для $RaSO_4$ и образование самостоятельного минерала.

Таким образом, *способность элементов к минералообразованию, количество самостоятельных минеральных видов у данного элемента, с одной стороны, зависит от химических свойств элементов, а с другой — от его кларка.* Поэтому о способности элементов к минералообразованию можно судить по отношению числа минералов данного элемента к его кларку в земной коре.

**Таблица 3. Способность к минералообразованию у элементов с близкими кларками**

| Элемент | Кларк в земной коре $K$ | Число минералов по А. С. Поваренных $П$ | | Способность к минералообразованию $M=\frac{П}{K}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | в земной коре | в гипогенных условиях | в земной коре | в гипогенных условиях |
| Cr | $8{,}3\cdot10^{-3}$ | 17 | 6 | $2\cdot10^{3}$ | $7\cdot10^{2}$ |
| Zn | $8{,}3\cdot10^{-3}$ | 66 | 29 | $8\cdot10^{3}$ | $3{,}5\cdot10^{2}$ |
| V | $9\cdot10^{-3}$ | 61 | 10 | $6{,}8\cdot10^{3}$ | $1{,}1\cdot10^{3}$ |
| Ni | $5{,}8\cdot10^{-3}$ | 53 | 40 | $9{,}1\cdot10^{3}$ | $7\cdot10^{3}$ |
| Mo | $1{,}1\cdot10^{-4}$ | 15 | 4 | $1{,}36\cdot10^{5}$ | $3{,}6\cdot10^{4}$ |
| U | $2{,}5\cdot10^{-4}$ | 104 | 8 | $4{,}1\cdot10^{5}$ | $3{,}2\cdot10^{4}$ |
| Tl | $1\cdot10^{-4}$ | 7 | 6 | $7\cdot10^{4}$ | $6\cdot10^{4}$ |
| Hf | $1\cdot10^{-4}$ | — | — | 0 | 0 |
| Sn | $2{,}5\cdot10^{-4}$ | 24 | 23 | $9{,}6\cdot10^{4}$ | $9{,}2\cdot10^{4}$ |
| Ge | $1{,}4\cdot10^{-4}$ | 9 | 5 | $6{,}4\cdot10^{4}$ | $3{,}5\cdot10^{4}$ |

Наибольшей способностью к минералообразованию обладают золото, висмут, теллур, которые при низких кларках ($n\cdot10^{-7}$%) все же образуют единицы или десятки самостоятельных минералов (рис. 15). Если бы у натрия или кальция были такие низкие кларки, то данные металлы не имели бы собственных минералов (в пользу этого говорят и отсутствие самостоятельных минералов у радия, и малое число минералов цезия).

А. С. Поваренных предложил вести расчеты на атомные кларки. Получающееся отношение он именует *коэффициентом видообразования (КВ)*. Мы ведем расчет на массовые кларки. Соответствующий показатель $M$ приведен в табл. 3. Он наиболее информативен для элементов с близкими кларками. Из данных таблицы следует, что из первых четырех элементов наибольшая способность к минералообразованию в земной коре у никеля, наименьшая — у хрома. В гипогенных условиях у никеля почти столько же минералов, как и в земной коре в целом, т. е. гипергенных минералов мало. У цинка и хрома в гипергенных условиях минералов больше, чем в гипогенных.

Во второй группе элементов наибольшая способность к минералообразованию у урана ($4{,}1\cdot10^{5}$). Она почти в 5 раз больше, чем у олова, втрое больше, чем у молибдена, в 6 раз больше, чем у таллия. В гипогенных условиях у урана и молибдена минералов много меньше, чем в гипергенных, у олова и таллия — наоборот.

Е. М. Квятковский элементы с большой способностью к минералообразованию (при равных кларках) именует *минералофильными*, а с малой — *минералофобными*. К первым относятся Bi, Te, Se, U, S, а ко вторым — Ga, Rb, Sc, TR, In, Tl и т. д.

Различия в кларках определяют и некоторые законы минералообразования. Например, редкие анионы ($CrO_4^{2-}$ $SeO_4^{2-}$, $MoO_4^{2-}$ и т. д.) связываются преимущественно с распространенными катионами ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{2+}$ и др.), а редкие катионы ($UO_2^{2+}$, $Li^{+}$, $Cs^{+}$, $Ag^{+}$, $Cd^{2+}$, $Tl^{+}$ и т. д.) с распространенными анионами ($CO_3^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2+}$ и т. д.). Поэтому редкий анион $CrO_4^{2-}$ связывается с распространенными катионами Pb (зона окисления сульфидных месторождений), Ca, Mg, K. Маловероятно образование $Li_2CrO_4$, $Rb_2CrO_4$, $Cs_2CrO_4$, $SrCrO_4$ и т. д. (редкие катионы и анионы). Конечно, концентрация ионов в растворах и расплавах определяется не только кларками, но и химическими свойствами элементов, однако роль кларков выявляется достаточно отчетливо.

**«Химическое» и «геохимическое» мышление.** Изучая геохимию природных процессов, всегда следует учитывать неодинаковую распространенность химических элементов в земной коре — различия в кларках. Для химика при

работе в лаборатории подобная проблема, как правило, не возникает. Действительно, изучая поведение определенной группы элементов (например, серы и селена), он может взять для опыта растворы с равными молярными концентрациями соединений обоих элементов. Это позволит выявить близость свойств серы и селена: их одинаковую поливалентность ($S^0$, $S^{2-}$, $S^{4+}$, $S^{6+}$ и $Se^0$, $Se^{2-}$, $Se^{4+}$ и $Se^{6+}$), существование соединений аналогов — сероводорода $H_2S$ и селеноводорода $H_2Se$, сульфидов и селенидов, сульфатов (солей $H_2SO_4$) и селенатов (солей $H_2SeO_4$) и т. д. Вместе с тем в земной коре роль обоих элементов резко различна, и это в первую очередь объясняется высоким кларком серы ($4{,}7 \cdot 10^{-2}$) и низким селена ($5 \cdot 10^{-6}$).

Действительно, сера — ведущий элемент многих процессов, селен — нет. Сероводородный геохимический барьер играет огромную роль в земной коре, обусловливая образование колчеданных руд, накопление пирита в осадках, формирование месторождений Cu, Pb, Zn, Cd и других металлов. Селеноводородный барьер не имеет существенного значения. Для серы характерна минеральная форма нахождения, для селена — неминеральная и т. д. Иначе говоря, геохимия серы и селена имеет меньше общих черт, чем их химия. То же можно сказать о натрии и цезии, кальции и радии, кремнии и германии.

Следовательно, различная распространенность химических элементов в земной коре служит одной из причин, определяющих отличие «геохимического» мышления от «химического», различия поведения элементов в природе и лаборатории.

# МЕХАНИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ

# II

Область механогенеза еще ждет геохимика для своего исследования, как область геохимического влияния силы тяжести.

*А. Е. Ферсман*

## ГЛАВА 4
## ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ (МЕХАНОГЕНЕЗА)

К механогенезу относятся эрозия, дефляция, образование кластических отложений и многие другие механические процессы в земной коре.

Раздробление горных пород ведет к увеличению их дисперсности и развитию поверхностных явлений — сорбции и др. (с. 100, 113). Диспергирование сопровождается также разложением многих минералов: при истирании карбонаты разлагаются с выделением кислорода, сульфиды частично разлагаются на металл и серу, гидратные минералы выделяют воду и т. д. Роль таких *механохимических* явлений в земной коре изучена еще слабо. Весьма вероятно, что они имеют значение в зонах разломов при образовании бластомилонитов и дроблении пород, при тектонических подвижках и образовании кливажа и т. д. (Ф. А. Летников и др.).

**Механическая денудация.** Информативным показателем механогенеза служит годовой расход взвешенных частиц в данном створе реки в тоннах на 1 км² площади бассейна. В табл. 4 этот показатель обозначен символом $P_м$ (в отличие от $P_и$ — годового расхода растворенных веществ, характеризующего химическую денудацию). Механическая денудация зависит от климата, геологического строения и рельефа; она минимальна на гумидных лесных равнинах, где преобладает химическая денудация. Так, у рек Енисея $P_м$ равен 4 т/км², у Оби — 6, Колымы — 7, Невы — 3,9, Волги — 19, Вислы — 13 т/км². В аридных горах с широким распространением рыхлых отложений $P_м$ увеличивается в сотни раз, превышая 1 000 т/км² (река Сулак — 2 000 т/км², Вахш — 1 850 и т. д.). Для районов развития скальных пород $P_м$ понижается на порядок (река Чирчик — 120 т/км²).

**Таблица 4. Механическая денудация ($P_м$ в т/км²) в различных ландшафтах**

| Климат и растительность | Геологическое строение и рельеф | | |
|---|---|---|---|
| | Равнины (низменности и возвышенности) | Горные районы | |
| | | сложенные рыхлыми отложениями (легко размываемыми) | сложенные скальными породами |
| Влажные тропики и субтропики | Амазонка — 60<br>Конго (Заир) — 18<br>Ориноко — 47 | Иравади — 850 | Рионн — 633 |
| Влажный умеренный — лесные ландшафты без мерзлоты (широколиственные леса и тайга) | Северная Двина — 14<br>Луга — 4<br>Висла — 13<br>Западная Двина — 6<br>Нева — 3,9<br>Онега — 4,0<br>Волга — 19<br>Днепр — 5 | | Рона — 320<br>Терек — 600<br>По —240 |
| Влажный холодный с многолетней мерзлотой (мерзлотная тайга и тундра) | Енисей — 4,0<br>Обь — 6,0<br>Маккензи — 9,0<br>Колыма — 7,0<br>Яна — 10,0 | | Юкон — 103 |
| Семиаридный и аридный (степи, саванны, пустыни) | Дон — 18,3<br>Нил — 31 | Вахш — 1850<br>Сулак — 2000<br>Хуанхэ — 640<br>Ганг — 1040 | Чирчик — 120 |

В горных гумидных районах $P_м$ меньше, но и здесь механическая денудация опережает химическую. Так, для кавказских рек $P_и/P_м$ составляет 0,1—0,2 (для Кубани — 0,19, Сулака — 0,14, Куры — 0,11, Рионн — 0,10 и т. д.). Аналогичные отношения характерны и для рек других горных стран: для Амура — 0,36, Индигирки — 0,45 и т. д. У равнинных рек лесной зоны это отношение больше 1, т. е. данный показатель свидетельствует о преобладании химической денудации над механической ($P_и/P_м$ у Онеги 5, у Днепра 4,25, у Западной Двины 4,1, у Енисея 2,8 и т. д.).

Отношение среднегодовой минерализации воды к среднегодовой мутности также дает представление о соотношении химической и механической денудации. Для реки Афипс (Западный Кавказ) оно равно 0,5, для Сейма (Русская равнина) — 8, реки Остер — 10, Тургая — 60 [1] (рис. 16).

В современную геологическую эпоху на территории СССР и земном шаре в целом механическая денудация преобладает над химической. Если измерять денудацию величиной ежегодного снижения поверхности, то для СССР в среднем она составит 27 мкм, из которых только 7 мкм приходится на химическую денудацию. Суммарное снижение поверхности суши за счет химической и механической дену-

[1] Все данные приводятся по Г. В. Лопатину.

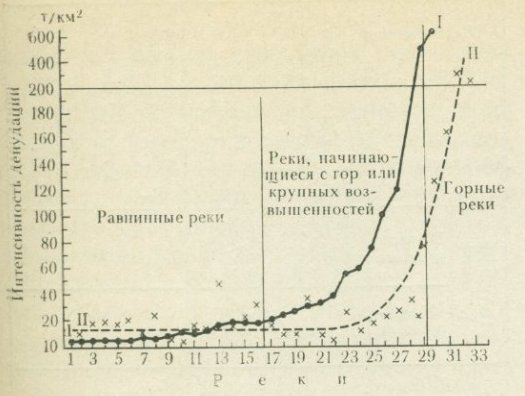



Рис. 16. Соотношение механической (*I*) и химической (*II*) денудации (по Н. М. Страхову, упрощено). Величина химической денудации показана крестиками, по ним построена усредненная кривая *II*:

*1* — Нева, *2* — Енисей, *3* — Луга, *4* — Нарва, *5* — Днепр, *6* — Онега, *7* — Обь, *8* — Западная Двина, *9* — Колыма, *10* — Яна, *11* — Мезень, *12* — Южный Буг, *13* — Северная Двина, *14* — Урал, *15* — Дон, *16* — Волга, *17* — Печора, *18* — Индигирка, *19* — Амур, *20* — Днестр, *21* — Кума, *22* — Калаус, *23* — Сырдарья, *24* — Амазонка, *25* — Ла-Плата, *26* — Юкон, *27* — Миссисипи, *28* — Кубань, *29* — Кура, *30* — Амударья, *31* — Терек, *32* — Риони, *33* — Самур, *34* — Сулак

дации, по Г. А. Максимовичу, составляет 90 мкм в год.

**Механическая дифференциация.** Глинистые фракции почв и пород по сравнению с песчаными обычно содержат больше Fe, Al, Mn, Mg, K, V, Cr, Ni, Co, Cu и меньше $SiO_2$. Это объясняется тем, что в процессе выветривания соединения Fe и Al образуют коллоиды, в том числе глинистые минералы, в состав которых входят Mg и K. V, Cr, Ni, Co, Cu легко сорбируются коллоидами.

К. Турекьян и К. Ведеполь определили средний состав глин и песчаников. В табл. 5 приведен коэффициент концентрации элементов в глинах относительно песчаников. Эти данные получены на основе сравнения кларков, возможно, не всегда точных. Все же они отражают основные закономерности. Так, очень высокие $K_к$ для кобальта и никеля можно объяснить их преобладанием в ультраосновных и основных породах, легко поддающихся выветриванию с образованием глин, а также способностью данных металлов сорбироваться глинами.

**Таблица 5. Коэффициенты концентрации $K_к$ элементов в глинах относительно песчаников**

| Элемент | $K_к$[1] | Элемент | $K_к$ | Элемент | $K_к$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Co | 63 | Fe | 4,8 | Ge | 2,0 |
| Ni | 34 | Li | 4,4 | Tl | 1,7 |
| Cl | 18 | P | 4,1 | Ga | 1,5 |
| Sr | 15 | Br | 4 | I | 1,3 |
| Hg | 13,3 | La | 3,6 | W | 1,1 |
| Sc | 13 | Al | 3,2 | Zr | 0,72 |
| As | 13 | Ti | 3,0 | Hf | 0,71 |
| Mo | 13 | Na | 2,9 | Th | 0,7 |
| Se | 12 | B | 2,8 | Y | 0,65 |
| S | 10 | Pb | 2,8 | Ce—Lu | 0,66— |
| U | 8,2 | F | 2,7 | | 0,58 |
| V | 6,5 | K | 2,5 | Si | 0,5 |
| Zn | 6,0 | Rb | 2,3 | Ca | 0,5 |

[1] $K_к = \frac{\text{содержание в глинах}}{\text{содержание в песчаниках}}$.

Высокие $K_к$ для урана объясняются его связью с органическим веществом, тяготеющим к глинам, а также сорбцией. Для Zn, Br, Li, Pb, I главным фактором, вероятно, является сорбция глинами. K, Al — основные элементы глин. Низкий $K_к$ Si связан с аккумуляцией кварца в песчаной фракции.

Естественно, что для конкретных районов, формаций, ландшафтов соотношения различны. Все же пески, как правило, бедны Fe, Al, Mg, многими редкими элементами и обогащены Si. Местами в песках концентрируются титан (в виде рутила — $TiO_2$), цирконий и гафний (в цирконе — $ZrSiO_4$), олово ($SnO_2$), платина, вольфрам (рис. 17). Поэтому за счет денудации одного комплекса коренных пород (например, гранитоидов) в результате механической дифференциации обра-

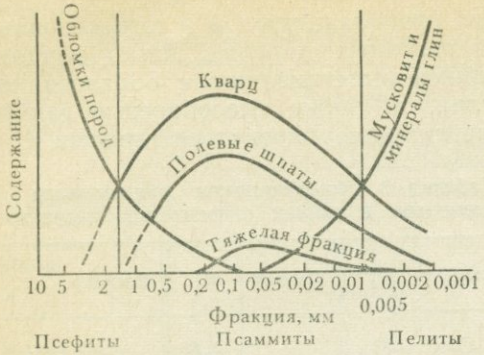



Рис. 17. Распределение кластических минералов в гранулометрическом спектре осадков (общая схема Н. М. Страхова с изменениями Н. Б. Вассоевича)

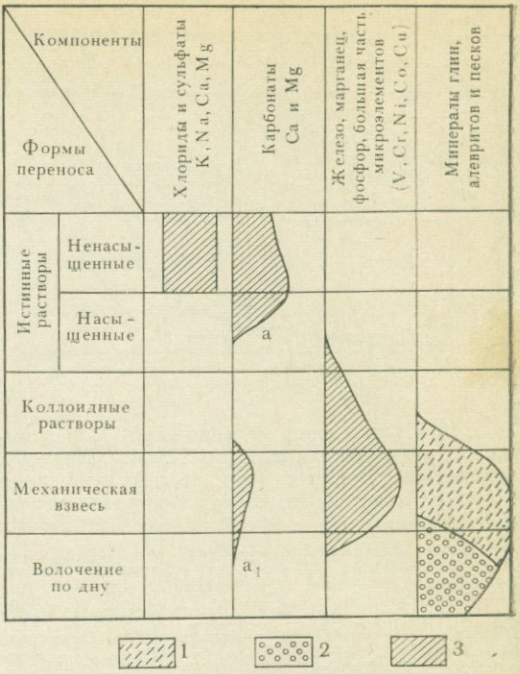



Рис. 18. Формы переноса в реках основных компонентов осадков (по Н. М. Страхову):

*1* — минералы глин, *2* — минералы песков, *3* — прочие компоненты, *a*, $a_1$ — для горных рек и в условиях засушливого климата

зуются отложения различного химического состава.

В истории отдельных элементов механическая миграция играет различную роль: она значительна для Si, Ti, Zr, Hf и мала́ для Ni, Co, Mg, Cl, Hg и т. д. Для рек Н. М. Страхов приводит зависимости, показанные на рис. 18. Естественно, что в эту схему существенные коррективы вносят климат (влажный — сухой) и литология бассейна.

Важным фактором механической миграции является плотность минералов: тяжелые минералы ведут себя как частицы более крупного размера.

Механическое перемещение минералов зависит также от их твердости и податливости к выветриванию. Минералы твердые, трудно поддающиеся истиранию при водном переносе, хорошо сохраняются в осадках (циркон, касситерит, алмаз, монацит и др.). Наоборот, молибденит и другие минералы низкой твердости легко истираются.

Абразивная прочность, т. е. устойчивость минералов при переносе, их сопротивление истиранию, зависит не только от твердости.

*Плотность наиболее важных групп минералов*

| | |
|---|---|
| Самородные элементы: | |
| металлы | 7,8—19,8 |
| металлоиды | 2,05—3,52 |
| Сульфиды | 3,56—8,17 |
| Окислы | 2,4—5,5 |
| Силикаты | 2,54—4,32 |
| Бораты | 1,65—2,95 |
| Фосфаты | 2,6—7,0 |
| Карбонаты | 2,71—6,57 |
| Нитраты | 2,10—2,27 |
| Вольфраматы и хроматы | 6,0—7,50 |
| Фториды и хлориды | 1,6—3,18 |
| Сульфаты | 1,46—6,30 |

По А. А. Кухаренко, тяжелые минералы образуют следующий восходящий ряд по абразивной прочности (он составлен на основании изучения россыпей и лабораторных экспериментов): золото, киноварь, вольфрамит, шеелит, моноклинные пироксены, лимонит, колумбит, платина, эпидот, обыкновенная роговая обманка, дистен, оливин, апатит, монацит, ставролит, андалузит, железный блеск, пирит, ильменит, магнетит, касситерит, хромшпинелиды, циркон, турмалин, осмистый иридий, альмандин, топаз, рутил, шпинель, корунд, алмаз.

Дальность механической миграции в основном зависит от податливости минералов к химическому выветриванию и их способности к истиранию. А. А. Кухаренко приводит следующий ряд относительной дальности механической миграции для фракции более 0,1 мм:

| *Малая* | *Умеренная* | *Высокая* |
|---|---|---|
| Киноварь | Магнетит | Хромшпинелиды |
| Арсенопирит | Апатит | Ильменит |
| Вольфрамит | Сфен | Гематит |
| Пирит | Альмандин | Лейкоксен |
| Шеелит | Ставролит | Осмистый иридий |
| Оливин | Анатаз | Топаз |
| Авгит | Монацит | Рутил |
| Гиперстен | Дистен | Турмалин |
| Барит | Касситерит | Платина |
| Гроссуляр-андрадит | Андалузит | Циркон |
| Флюорит | Золото | Корунд |
| Роговая обманка | Лимонит | Алмаз |
| Диопсид | | |
| Колумбит | | |
| Актинолит | | |
| Эпидот | | |

**Историческая геохимия механогенеза.** Для эволюции механогенеза в фанерозое очень характерны циклические (циклоидальные) изменения. В эпохи низкого стояния материков, преобладания теплого и влажного климата, как, например, в нижнем карбоне, верхнем триасе, лейасе, палеогене, химическая денудация, вероятно, преобладала над механической. Эпохи байкальского, каледонского, герцинского, киммерийского и альпийского орогенезов в тектоническом отношении были аналогичны современной эпохе, т. е. механическая денудация преобладала над химической. В прошлом в связи со слабым развитием растительного покрова на материках (особенно в нижнем палеозое) преобладание механической денудации было выражено еще резче.

## ГЛАВА 5
## СИСТЕМЫ МЕХАНОГЕНЕЗА

Механическая миграция почти всегда сопровождается физико-химическими, а часто и биогеохимическими процессами, поэтому «системы механогенеза» в чистом виде не существуют. Однако механическое движение нередко определяет специфику миграции в отдельных системах, которые и будут рассмотрены ниже.

**Механическая миграция в атмосфере.** Частицы пыли разносятся ветром на огромные расстояния. Например, при вулканических извержениях в атмосферу поступают многие кубические километры пепла, состоящего из частиц лавы. В 1883 г. при извержении вулкана Кракатау в Зондском проливе (Индонезия) в атмосферу было выброшено около 18 км$^3$ рыхлого материала. Облако пепла поднялось в стратосферу. Пыль и пепел распределились на площади 82 700 км$^2$, мельчайшая пыль достигла Европы.

В аридных районах большое значение приобретает атмосферная миграция и аккумуляция терригенной пыли. В. В. Добровольский установил близость состава глинистых минералов в покровных четвертичных суглинках Устюрта, Центрального Казахстана и других аридных районов. Это позволи-

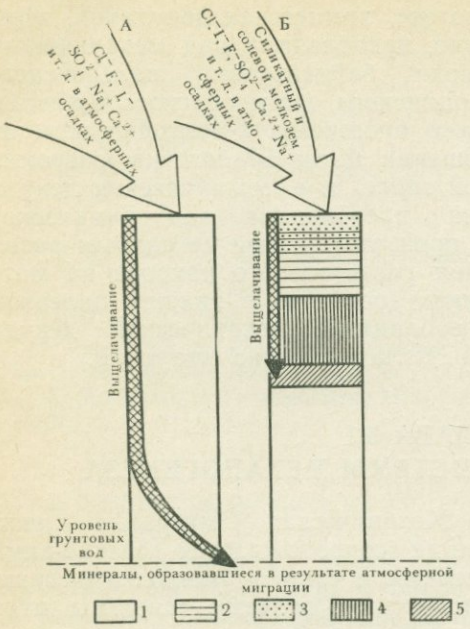



Рис. 19. Принципиальная схема распределения элементов, поступающих из атмосферы в гумидных и аридных ландшафтах (при промывном и непромывном режимах); *А* — в почвах и коре выветривания гумидных ландшафтов, где преобладает транзитная миграция, частичная задержка и аккумуляция в почвах I, F, Cl, $SO_4^{2-}$, $Ca^{2+}$, $Na^{-}$ и других элементов без образования самостоятельных минеральных фаз; *Б* — в почвах и коре выветривания аридных ландшафтов (сухие степи и пустыни), где поступающие из атмосферы элементы задерживаются в почве с образованием самостоятельных минералов — кальцита, гипса и других (по А. И. Перельману):

*1—5* — минералы, образовавшиеся или накопившиеся в результате атмосферной миграции (*1* — отсутствуют, *2* — кальцит, *3* — силикаты, алюмосиликаты и другие минералы, *4* — гипс частично с примесью легкорастворимых солей, *5* — легкорастворимые соли)

ло ему высказать предположение об эоловом происхождении данных отложений. Многие лёссы, пески пустынь и прочие отложения образовались также благодаря воздушной механической миграции и аккумуляции.

В аридных районах атмосфера нередко содержит много солевых частиц. В условиях непромывного режима соли, поступившие из атмосферы, постепенно накапливаются в почвах и грунтах. Так как одновременно происходит и частичное вмывание солей, то в покровных отложениях сверху вниз возникает *солевая эпигенетическая зональность*, отвечающая растворимости солей: кальцит, гипс, легкорастворимые соли (рис. 19). Данные явления выражены резче на участках древней суши, где в течение десятков, сотен тысяч и миллионов лет происходила эоловая аккумуляция. На молодых, аллювиальных и прибрежно-морских равнинах запасы эоловых солей незначительны.

С эоловой аккумуляцией некоторые авторы связывают образование «известковой коры» на базальтовых плато Армении, кальцитизацию верхних горизонтов пород на юге Австралии, огипсование суглинков Устюрта и многие другие явления.

Песчаные и пылеватые частицы, соли поступают в атмосферу преимущественно за счет развевания слабозакрепленных песков, глинистых и лёссовых равнин, солончаков и т. д., т. е. имеют местное происхождение. Часть солей поступает с акваторий соленых озер и морей. Например, «соляной шторм» 21—22/III 1933 г. поднял тучи пыли с поверхности высохших соленых озер в Большом Бассейне США и перенес их через Скалистые горы. Восточнее этих гор соленая пыль осела на равнинах, покрыв их поверхность белым слоем.

**Механические барьеры, зоны выноса.** При резком уменьшении интенсивности механической миграции образуются механические барьеры, на которых концентрируются различные минералы. При удалении легких частиц водой, ветром, льдом происходит относительное накопление тяжелых устойчивых минералов. Сочетание обоих процессов приводит к формированию элювиальных, аллювиальных,

делювиальных, прибрежно-морских, эоловых и ледниковых россыпей. К ценным минералам россыпей относятся золото, киноварь, колумбит, вольфрамит, касситерит, шеелит, монацит, магнетит, ильменит, циркон, корунд, рутил, гранат, топаз и алмаз.

**Математическая модель образования механического ореола рассеяния.** Процессы механической миграции относительно просты и легче других поддаются математическому моделированию. А. П. Соловов в 1957 г. предложил модель образования остаточного механического ореола рассеяния тонкой вертикальной рудной жилы на горизонтальной поверхности (рис. 20). На земной поверхности при выветривании жилы развивается беспорядочное перемещение рудных и жильных минералов, глинистых частиц. Это происходит при замерзании и оттаивании воды, расширении и сжатии рыхлой массы, смене температуры, деятельности червей, насекомых и других животных, механическом воздействии корней, гидратации, кристаллизации солей и т. д. Такое перемещение можно уподобить броуновскому движению частиц или тепловому движению молекул, причем средняя квадратичная «длина свободного пробега» частицы соответствует коэффициенту механического рассеяния. Естественно, что наиболее подвижны частицы вблизи поверхности, поэтому механический ореол приобретает форму веера.

Учитывая, что формирование ореолов происходит в течение длительного времени, в соответствии с теорией подобия, рыхлые породы можно рассматривать в качестве сплошной среды, аналогичной вязкой жидкости, в которой развиваются явления диффузии. Приняв, что движение каждой частицы носит случайный характер, а число частиц бесконечно велико и движутся они в течение бесконечно большого отрезка времени, А. П. Соловов получил модель механического рассеяния, для изучения которой использовал законы рассеяния тепла от источника нагрева (дифференциальное уравнение Фурье). Принимая содержание элемента в рудной жиле и его фоновое содержание во вмещающих породах постоянными и интегрируя уравнение Фурье, он получил следующую формулу:

$$C_x = \frac{M}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} + C_ф,$$

где $M$ — линейная продуктивность оре-

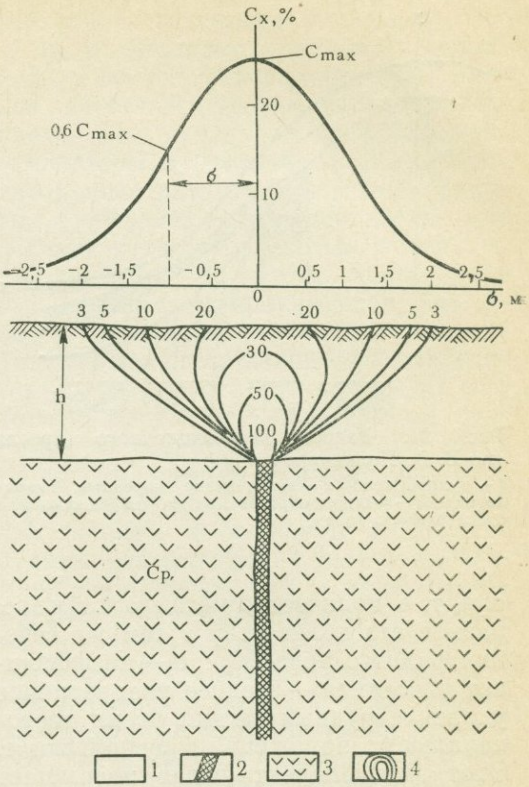



Рис. 20. Вертикальный разрез и график открытого остаточного вторичного литогеохимического ореола рассеяния (по А. П. Соловову): *1* — элювий, *2* — рудное тело, *3* — вмещающие породы, *4* — изоконцентраты (линии, соединяющие точки с равным содержанием металла в условных единицах)

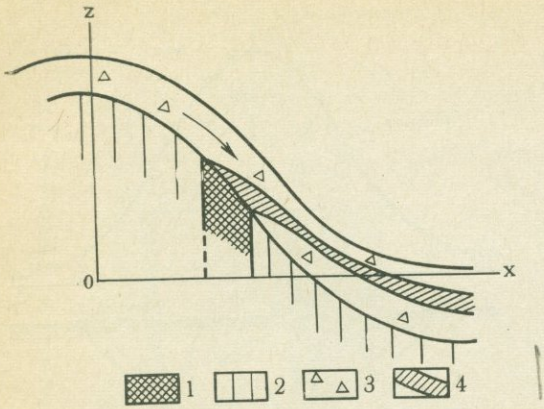



Рис. 21. Разрез дефлюкционного ореола (по В. В. Поликарпочкину):

*1* — рудное тело, *2* — вмещающие коренные горные породы, *3* — рыхлые образования, *4* — дефлюкционный ореол рудного тела

ола, т. е. количество металла в ореоле, равное его количеству в том же сечении рудного тела $M_{рт}$; $\sigma$ — коэффициент рассеяния — среднее квадратичное удаление рудных частиц от их первоначального положения в рудной жиле. Этот коэффициент редко превышает 25—30 м, как правило, он менее 10 м.

Следовательно, распределение рудных частиц в остаточном механическом ореоле тонкой вертикальной жилы подчиняется закону нормального распределения с параметрами $M$ и $\sigma$ (см. с. 44). Однако здесь речь идет лишь о математическом тождестве законов, но не о тождестве явлений. Формула отражает причинную детерминированную зависимость распределения элемента в ореоле от его эпицентра (оси $X$). В случае нормального распределения элемента в системах имеет место вероятностная зависимость.

В дальнейшем Р. И. Дубов установил математический закон образования остаточного механического ореола рассеяния рудного тела любой мощности.

Механические ореолы отмеченного выше типа встречаются сравнительно редко, чаще ореол образуется на склоне в результате сочетания механической, физико-химической и биогенной миграции. Это значительно усложняет расчеты и делает их менее точными, возникает необходимость введения в формулы поправочных коэффициентов. Поэтому математический анализ механического ореола рассеяния в основном представляет интерес как идеализированная модель процесса.

**Механические ореолы на склонах, потоки рассеяния в аллювии.** В переносе твердого материала на склонах большую роль играет медленное самопроизвольное движение рыхлых масс по типу дефлюкции (сползания, вязкого или пластичного течения), солифлюкции (течения переувлажненной массы на мерзлом основании), крипа (перемещении при совместном действии силы тяжести и других факторов). По С. С. Воскресенскому, распространенное представление о широком развитии на склонах делювия является ошибочным, так как значительно чаще встречаются дефлюкций, солифлюкций и другие склоновые отложения.

Вопрос о способах образования механических ореолов на склонах имеет большое практическое значение. По В. В. Поликарпочкину, Ю. В. Шаркову и др., нижние части склонов в горно-таежных районах Южной Сибири часто перекрыты солифлюкционными и дефлюкционными отложениями, которые полностью закрывают ореолы (рис. 21). Поэтому, если на основе более ранних представлений об элювиально-делювиальном происхождении этих отложений перспективы литохимических поисков в данных условиях считались благоприятными («открытые ореолы»), с новых позиций нижние части склонов таким способом опоисковать нельзя («закрытые ореолы»), а ранее проведенные литохимические

съемки считаются непредставительными.

Так, по В. А. Загоскину и др., 75% известных месторождений и рудопроявлений в Иркутской области располагаются на вершинах водоразделов и в верхних частях склонов, т. е. там, где образуются открытые ореолы. В Байкало-Патомском нагорье, где наиболее широко распространена дефлюкция, эта цифра поднимается почти до 100%. То же отмечает Э. Ф. Жбанов для Бурятии.

В Восточном Забайкалье на северных таежных склонах гор развиты закрытые ореолы (дефлюкционные и пр.), а на южных, степных — открытые. Предполагают, что закрытые ореолы преобладают во влажных тропиках и субтропиках.

Дифференциация материала в аллювии в основном зависит от крупности, плотности и формы частиц. С этими процессами связано образование россыпных месторождений тяжелых минералов, на опробовании аллювия основаны минералогические (шлиховые) и геохимические методы поисков. В теории геохимических поисков ореолы рассеяния в аллювии именуются *потоками рассеяния*.

В. В. Поликарпочкин разработал упрощенную математическую модель образования механического потока рассеяния. Наиболее распространены потоки рассеяния смешанного типа, в образовании которых участвовала механическая, физико-химическая и биогенная миграции.

**Шлихо-геохимические поиски руд.** Шлиховой метод поисков основан на изучении минералов тяжелой фракции (шлиха), получаемых при промывке рыхлых отложений (преимущественно аллювиальных). Найденные в шлихах золото, касситерит, киноварь и другие тяжелые минералы, как правило, служат прямым поисковым признаком на соответствующие рудные месторождения в области сноса (бассейне реки, верхней части склона и т. д.).

А. В. Костерин предложил дополнить обычный минералогический анализ шлиха его геохимическим изучением. Он различает *минералы-концентраторы* и *индикаторы*. К минералам-концентраторам относятся гранаты, турмалин, пирит, пироксены, амфиболы и другие тяжелые минералы, для которых характерно повышенное содержание рудных элементов, особенно в минералах из месторождений. Так, турмалин из кварцево-касситеритовых жил содержит в 10—50 раз больше олова, чем акцессорный турмалин из гранитов. Содержание золота в турмалине из золоторудных месторождений соответственно в 50—100 раз больше. В магнетите из золоторудных месторождений золота в 100—1000 раз больше, чем в акцессорном магнетите изверженных пород. Поэтому, определяя элементный состав шлихов и их отдельных фракций (магнитной, электромагнитной и т. д.), можно искать рудные месторождения при отсутствии в шлихах минералов соответствующих элементов (например, касситерита, золота).

К индикаторным относятся минералы, несущие косвенные геохимические сигналы о месторождениях. В магнетите, ильмените, цирконе, монаците и других обычных минералах шлихов, которые могут и не выделяться повышенным содержанием рудных элементов, часто нарушается соотношение главных и второстепенных элементов, меняется изотопный состав, состав газово-жидких включений и т. д. Например, отношение Zr : Hf в цирконах редкометальных пегматитов равно 3—20, а в цирконах из карбонатитов и гидротермальных месторождений — 60—200. Изотопный состав углерода в графите из пегматитов и метаморфических пород различен.

На основе геохимического изуче-

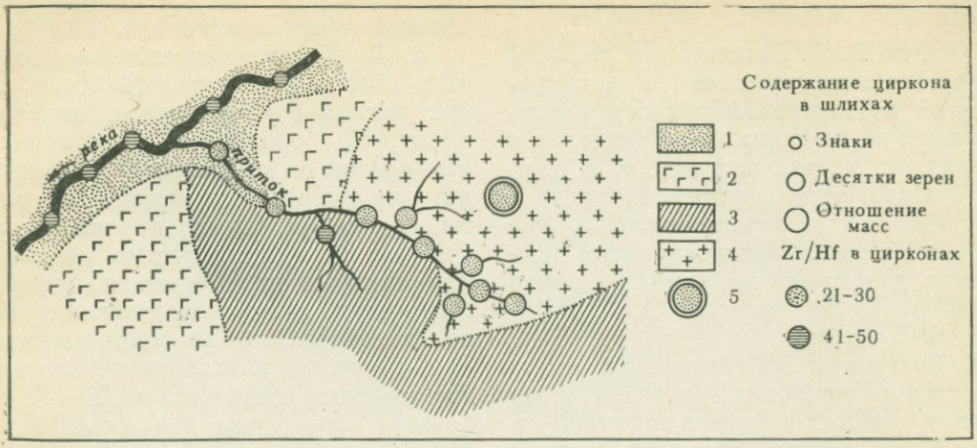



Рис. 22. Шлихо-геохимическая карта для участка альбитизированных гранитов на основе определения Zr : Hf в цирконах (по А. В. Костерину):

*1* — современные рыхлые отложения, *2* — олигоцен-миоценовые андезито-базальты, *3* — верхнекембрийские образования, главным образом песчаники, *4* — альбитизированные биотитовые граниты раннемезозойского возраста, *5* — цирконы из альбитизированных гранитов

ния минералов-индикаторов можно искать месторождения, в шлиховых ореолах которых нет искомых рудных минералов и минералов-концентраторов. Шлихо-геохимический метод позволяет также оценивать шлиховые аномалии, дает информацию о коренном источнике (тип месторождения, глубина эрозионного среза, $T$ и $P$ рудообразования и т. д.). Результаты опробования изображаются на особых шлихо-геохимических картах (рис. 22).

Шлихо-геохимический метод очень чувствителен (до $10^{-7}$% и более). Большая чувствительность объясняется значительным обогащением шлиха в процессе отмывки. Например, из пробы аллювия массой в 32 кг получают 2 г тяжелой фракции (концентрация выше в 16 000 раз). Это создает возможность обнаружения рудных элементов в шлихе обычными методами спектрального анализа (даже в очень слабых аномалиях).

**Перемешивание почвенной массы в мерзлотных районах и «медальонная съемка».** Промерзание деятельного слоя приводит к криогенному перемешиванию материала, «вымораживанию» обломков, образованию пятен-медальонов с мелкоземом, поступающим с глубины первых метров. Опробуя с поверхности материал пятен-медальонов, получают геохимическую информацию с глубины первых метров. Этот особый вариант литохимических поисков получил наименование «медальонной съемки».

Криогенное перемешивание материала наблюдается и в районах, где многолетняя мерзлота отсутствует. Так «языки» палеогеновых глин в перекрывающих их четвертичных песках в Атасуйском рудном районе Центрального Казахстана мы считаем реликтом ледникового периода, когда в Казахстане была распространена многолетняя мерзлота.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ

# III

Сейчас мы на пороге слияния отдельных звеньев громадной цепи природных процессов. Атом в сотнях своих видоизменений, как своеобразный кирпич мироздания, строит его, и неумолимые законы физики и химии управляют его судьбами.

*А. Е. Ферсман*

## ГЛАВА 6
## ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ

В земной коре распространены все основные типы химических связей — электронного строения соединений: *ионная, ковалентная, металлическая, молекулярная* и *водородная*. Соответственно для литосферы характерны ионные (NaCl), атомные (алмаз), металлические (самородные металлы), молекулярные (органические вещества) кристаллические решетки.

Чисто ионные связи мало распространены в литосфере. Здесь преобладают промежуточные — ионно-ковалентные связи. Даже в таком классическом ионном кристалле, как NaCl, степень ионности связей не достигает 100%.

Многие элементы мигрируют в составе недиссоциированных молекул жидкостей и газов (например, $CO_2$, $O_2$, $CH_4$), коллоидных мицелл. Неионная форма преобладает в органических соединениях, из которых многие растворимы (битумы, фульвокислоты и др.). В комплексе с органическими веществами мигрируют и многие металлы.

Практически в каждой физико-химической системе земной коры элементы мигрируют и в ионной, и неионной форме. Именно поэтому свойства ионов не могут объяснить все особенности физико-химической миграции. Для объяснения некоторых процессов они вообще неприменимы. Использование в подобных случаях понятий о радиусах и других характеристиках ионов методологически несостоятельно. Тем не менее представление об «ионных кристаллах» сыграло огромную роль в развитии геохимии, так как позволило в первом приближении объяснить большую группу явлений. Весьма характерны ионы для магм и природных вод.

## ИОНЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Ионы даже при низком содержании в системе могут играть в ней важную роль. Например, содержание водородного иона $H^+$ в некоторых водах не превышает $10^{-4}$ г/л, и все же именно этот ион определяет важнейшие геохимические особенности системы, условия миграции других элементов. Это нашло отражение и в наименовании таких вод (кислые воды).

Сказанное выше определило огромное внимание к ионам в геохимии, развитие которой в первой половине XX столетия происходило преимущественно в рамках «ионной концепции». Этой концепции посвящено большинство трудов В. М. Гольдшмидта, А. Е. Ферсмана и их многочисленных последователей.

Современные методы спектроскопии твердого тела (мессбауэровская, рентгеновская и рентгено-электронная спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс — *ЭПР*, ядерный магнитный резонанс — ЯМР и др.) позволяют охарактеризовать состояние атомов и ионов в минералах. Так, с помощью ЭПР удается отличать ионы, изоморфно входящие в решетку минерала, от микровключений, диагностируется валентность иона, его координация, характер химической связи и т. д.

Ионы одного и того же элемента, но разной валентности ведут себя в земной коре как различные элементы. Например, $Fe^{2+}$ в геохимическом отношении похож на $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$ и т. д., а $Fe^{3+}$ — на $Al^{3+}$, $Co^{3+}$ и т. д. *Чем больше валентных состояний элемента в земной коре, тем разнообразнее его миграция.*

**Размеры атомов и ионов.** Атомные радиусы разделяются на *металлические* (в металлах, сплавах и др.) и *ковалентные*, характерные для неметаллических соединений. Размеры ковалентных радиусов одного и того же элемента меняются в зависимости от характера кристаллической решетки, поэтому различают октаэдрические, тетраэдрические и прочие радиусы.

В геохимии наиболее широко используется понятие об *ионных радиусах*. С помощью рентгено-структурных методов, как известно, определяются межатомные расстояния (например, сумма радиусов ионов $Na^+$ и $Cl^-$ в поваренной соли). Считая ионы несжимаемыми шарами, кристаллохимики провозгласили *принцип аддитивности*, согласно которому межатомное расстояние складывается из суммы радиусов катионов и анионов, слагающих кристалл. Поэтому для определения размеров отдельных ионов необходимо знать радиус хотя бы одного из них, и тогда по разности можно определить размеры остальных. На основе рефрактометрических, рентгеноструктурных и других измерений были определены размеры $F^-$, $O^{2-}$ и немногих других ионов, что позволило вычислить размеры остальных ионов и построить систему ионных радиусов. В геохимии такую задачу в 1926 г. решил В. М. Гольдшмидт. Системы радиусов ионов разрабатывали также Л. Полинг (1927), В. Захариасен (1931, 1954), Л. Аренс (1952), Н. Белов и Г. Бокий (1952), С. Бацанов (1962) и др. Все перечисленные системы мало отличаются друг от друга, так как исходная величина радиуса иона кислорода принимается 0,132—0,140 нм.

Использование положений квантовой механики позволило рассчитать так называемые *орбитальные радиусы* внешних электронных орбит, т. е. расстояние от ядра атома до максимума электронной плотности определенной электронной орбиты. Эти величины В. И. Лебедев положил в основу предложенной им системы эффективных «ионно-атомных радиусов».

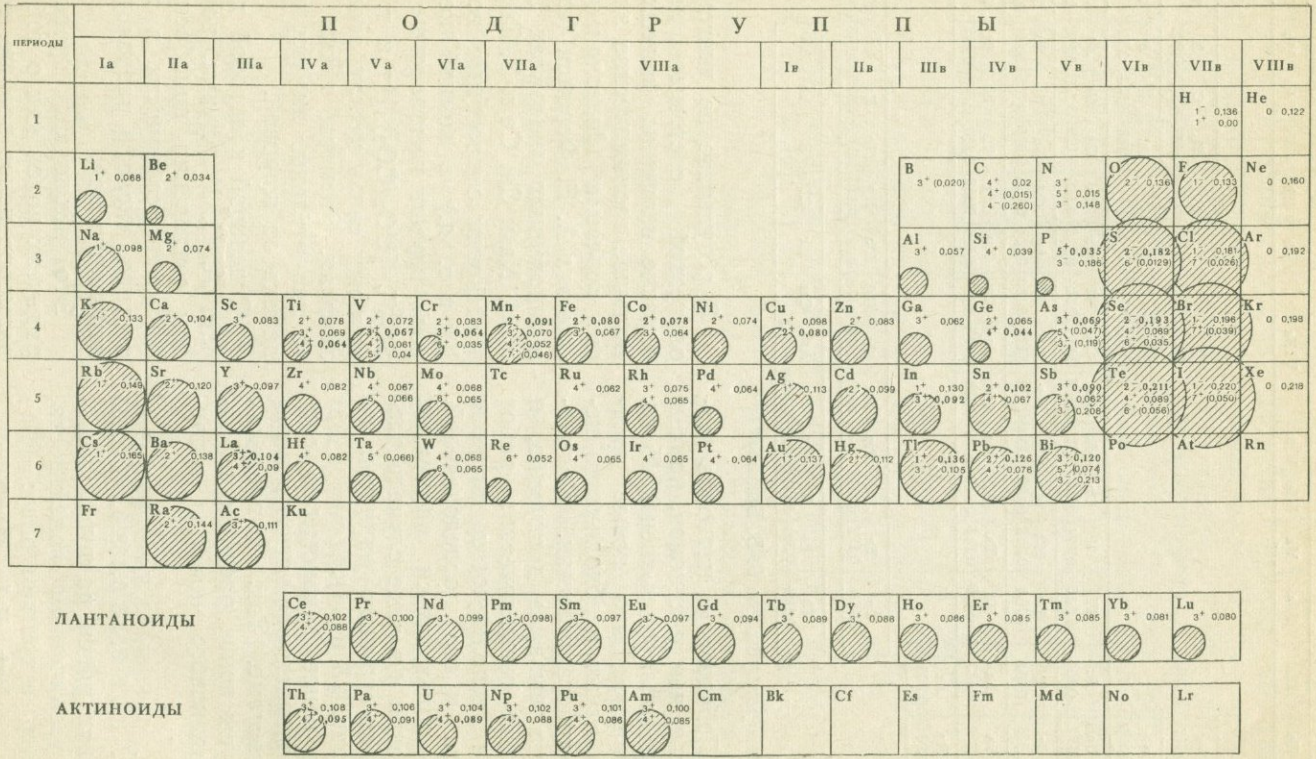



Рис. 23. Ионные радиусы (в нанометрах) (по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию). В скобках приведены значения вычисленных радиусов. Для благородных газов даны значения атомных радиусов

| Периоды | Подгруппы | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ia | IIa | IIIa | IVa | Va | VIa | VIIa | VIIIa | | Ib | IIb | IIIb | IVb | Vb | VIb | VIIb | VIIIb |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | H 0,046 | He 0,122 |
| 2 | Li 0,155 | Be 0,113 | | | | | | | | | | B 0,091 | C 0,077 | N 0,071 | O | F | Ne 0,160 |
| 3 | Na 0,189 | Mg 0,160 | | | | | | | | | | Al 0,143 | Si 0,134 | P 0,13 | S | Cl | Ar 0,192 |
| 4 | K 0,236 | Ca 0,197 | Sc 0,164 | Ti 0,146 | V 0,134 | Cr 0,127 | Mn 0,130 | Fe 0,126 | Co 0,125 | Ni 0,124 | Cu 0,128 | Zn 0,139 | Ga 0,139 | Ge 0,139 | As 0,148 | Se 0,16 | Br | Kr 0,198 |
| 5 | Rb 0,248 | Sr 0,215 | Y 0,181 | Zr 0,160 | Nb 0,145 | Mo 0,139 | Tc 0,136 | Ru 0,134 | Rh 0,134 | Pd 0,137 | Ag 0,144 | Cd 0,156 | In 0,166 | Sn 0,158 | Sb 0,161 | Te 0,17 | I | Xe 0,218 |
| 6 | Cs 0,268 | Ba 0,221 | La 0,187 | Hf 0,159 | Ta 0,146 | W 0,140 | Re 0,137 | Os 0,135 | Ir 0,135 | Pt 0,138 | Au 0,144 | Hg 0,160 | Tl 0,171 | Pb 0,175 | Bi 0,182 | Po | At | Rn |
| 7 | Fr 0,280 | Ra 0,235 | Ac 0,203 | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ce 0,183 | Pr 0,182 | Nd 0,182 | Pm | Sm 0,181 | Eu 0,202 | Gd 0,179 | Tb 0,177 | Dy 0,177 | Ho 0,176 | Er 0,175 | Tu 0,174 | Yb 0,193 | Lu 0,174 |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Th 0,180 | Pa 0,162 | U 0,153 | Np 0,150 | Pu 0,162 | Am | Cm | Bk | Cf | E | Fm | Mv |

Рис. 24. Атомные радиусы (по Г. Б. Бокию)

В системе Лебедева у катионов радиусы больше, чем у анионов, причем радиус иона кислорода равен 0,045 нм. Лебедев полагает, что новые представления диктуют необходимость перестройки кристаллохимии. Концепция Лебедева вызвала дискуссию, и в большинстве геохимических работ по-прежнему используются системы Гольдшмидта и его последователей. Мы будем пользоваться радиусами Белова и Бокия и в ряде случаев размерами ионно-атомных радиусов по Лебедеву (рис. 23 и 24).

Размеры ионов закономерно связаны с положением элементов в периодической системе. Так, в пределах групп радиусы ионов растут с увеличением порядкового номера, например:

| *Ионы* | Li+ | Na+ | K+ | Rb+ | Cs+ |
|---|---|---|---|---|---|
| *Радиусы, нм* | 0,068 | 0,098 | 0,133 | 0,149 | 0,165 |

В пределах рядов радиусы уменьшаются с увеличением валентности, как, например, в третьем ряду:

| *Ионы* | Na+ | $Mg^{2+}$ | $Al^{3+}$ | $Si^{4+}$ |
|---|---|---|---|---|
| *Радиусы, нм* | 0,098 | 0,074 | 0,057 | 0,039 |

В результате по диагоналям периодической системы наблюдаются близкие величины ионных радиусов. Большое геохимическое значение этого *«правила диагональных рядов»* отметил А. Е. Ферсман (сходная роль в гипогенных минералах Li и Mg, Be и Al, Na и Ca, Ca и Y, Ti и Nb).

Наряду с простыми ионами ($Na^+$, $K^+$ и т. д.) в земной коре важную роль играют комплексные ионы типа $SO_4^{2-}$, $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ и т. д., внутри которых связь между атомами ковалентная. Размеры таких ионов часто значительны, их форма особенно далека от шаровой.

С позиций квантовой химии, отмечает А. С. Марфунин, ионы в каждом соединении приобретают специфические особенности в зависимости от типа, числа и расположения окружающих ионов.

Это исключает представление о радиусах ионов как о константе: «нет размеров ионов вообще, есть размеры их относительно того или иного иона:

это понятие, которое определяется всегда для пары ионов»,— пишет Марфунин («Введение в физику минералов», 1974, с. 252). Положения квантовой химии диктуют необходимость осторожного оперирования величинами ионных радиусов, большего внимания ко всем случаям, где опытные данные расходятся с теорией, основанной на представлениях о неизменных величинах радиусов ионов.

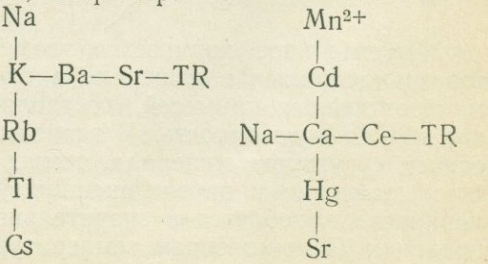
**Изоморфизм.** Под этим термином в геохимии понимается способность химических элементов (атомов, ионов), а также целых блоков кристаллической решетки замещать друг друга в минералах. В. М. Гольдшмидт установил, что изоморфные замещения возможны, когда радиусы ионов и атомов ($\Delta R$) различаются не более чем на 15% (считая от размера меньшего радиуса). При температурах, близких к точке плавления минералов, эта величина достигает 30%, т. е. изоморфная смесимость возрастает. Позднейшие исследования показали, что изоморфная смесимость возможна и при $\Delta R = 40\%$, для некоторых элементов даже 60% (например, изоморфизм $Si^{4+}$ (0,039 нм) и $Al^{3+}$ (0,057 нм) в алюмосиликатах при $\Delta R = 46\%$ или $Si^{4+}$ и $Ti^{4+}$ (0,064 нм) при $\Delta R = 64\%$). Изоморфная смесимость также увеличивается, если количество замещающего иона крайне мало («следы»).

Однако близость ионных и атомных радиусов — не единственное условие изоморфизма. Атомы и ионы должны быть химически взаимоиндифферентными (Макаров Е. С.). Например, $Zr^{4+}$ и $Hf^{4+}$, $Mg^{2+}$ и $Fe^{2+}$, $Si^{4+}$ и $Al^{3+}$, $Na^{+}$ и $Ca^{2+}$ не образуют между собой химических соединений, и они изоморфны в минералах. Золото и алюминий, несмотря на почти одинаковые атомные радиусы (0,144 и 0,143 нм) и изоструктурность (кубическая гранецентрированная структура типа меди) не изоморфны, так как химически не индифферентны, образуют $AuAl_2$ и другие соединения. Аналогично галлий и трехвалентный мышьяк имеют близкие ионные радиусы (0,062 и 0,058 нм), однако они не изоморфны в ионных кристаллах, так как образуют ионногомеополярные соединения типа GaAs.

Для изоморфизма необходимо также, чтобы заменяемые атомы имели сходную природу межатомной связи. Так, галит NaCl и галенит PbS кристаллизуются в кубических решетках с близкими параметрами ($a = 0{,}564$ нм и $a = 0{,}594$ нм). Орбитальные радиусы натрия и свинца (0,18 нм), хлора и серы (0,1 нм), по В. И. Лебедеву, одинаковы. Однако здесь нет изоморфизма, так как в NaCl химическая связь существенно ионная, а в PbS — ковалентная.

Гольдшмидт и Ферсман обратили внимание на то, что ион меньшего размера легче замещает ион большего размера (а не наоборот), ионы с более высоким зарядом предпочтительно замещают ионы с более низким зарядом ($Ca^{2+} \longrightarrow Na^{+}$ и т. д.). Ферсман объяснил эти явления *полярного изоморфизма* с энергетических позиций: вхождение в кристалл иона с более высокой валентностью и малым радиусом «энергетически выгодно», так как сопровождается большим выделением энергии, повышает энергию решетки.

Для наглядного изображения изоморфных связей Ферсман предложил составлять «звезды изоморфизма», как, например:



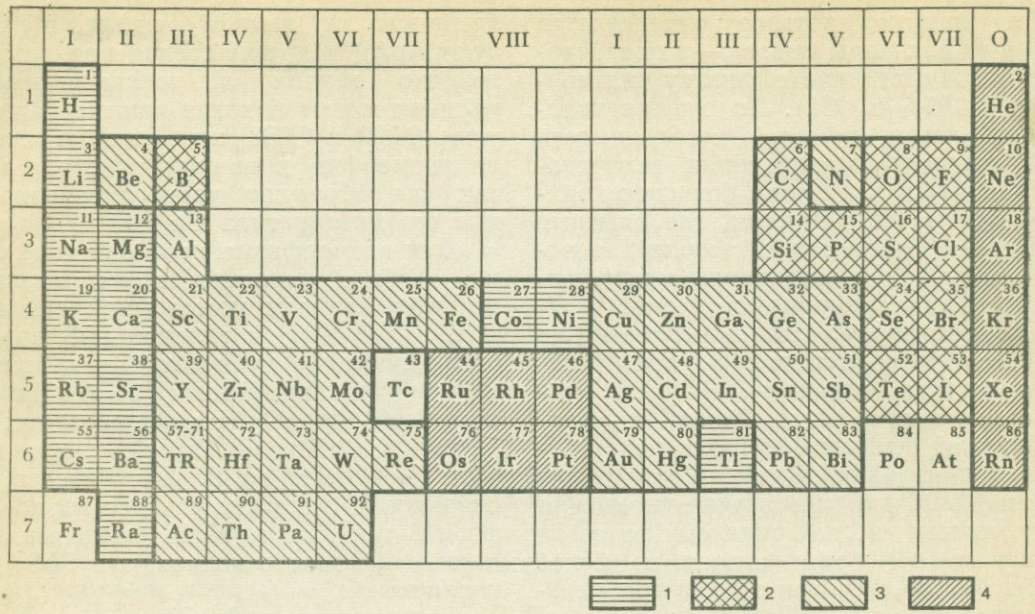
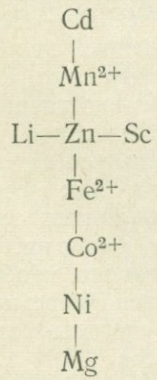



Рис. 25. Катионогенные и анионогенные элементы в земной коре:
*1* — элементы, образующие только катионы, *2* — элементы, образующие только анионы, *3* — амфотерные элементы — катионогенные и анионогенные (в том числе элементы, образующие комплексные анионы), *4* — элементы, у которых ионная форма отсутствует или не характерна




Максимальное количество элементов, находящихся в минерале в форме изоморфных примесей, составляет его *изоморфную емкость*. В зависимости от структуры минерала, температуры, давления и других внешних условий она колеблется в значительных пределах. С понижением температуры изоморфная смесимость уменьшается, поэтому, например, $K^+$ и $Na^+$, изоморфные в магматических минералах, не изоморфны в гипергенных.

**Энергетические характеристики ионов, атомов и кристаллов.** Элементы, образующие в земной коре катионы, называются *катионогенными*, а образующие анионы — *анионогенными*[1]. Многие элементы в зависимости от внешних условий могут быть и катионогенными и анионогенными. Так, ванадий в восстановительных условиях магмы находится в форме $V^{3+}$, т. е. является катионогенным аналогом железа, а в резко окислительных

[1] Термины «катионогенные» и «анионогенные» элементы не эквивалентны «металлам» и «неметаллам», так как некоторые металлы образуют анионы (V, Mo, Al, Sn и т. д.), а неметаллы — катионы (N в виде $NH_4^+$ и т. д.).

щелочных условиях пустынь пятивалентен и образует анион — $VO_4^{3-}$. Катионогенными и анионогенными являются Cr, Mo и многие другие элементы (рис. 25).

В. М. Гольдшмидт показал, что для ионов типа благородных газов[1] катионогенность и анионогенность зависят от соотношения валентности и ионного радиуса. Соответствующее отношение в 1928 г. американским химиком Г. Картледжем было названо *ионным потенциалом*[2]. При малых значениях этой величины элемент ведет себя как щелочной металл, а при больших — как типичный неметалл (рис. 26).

С катионогенностью и анионогенностью связано понятие *об электроотрицательности атомов* (*ЭО*), т. е. об их способности при вступлении в соединения притягивать электроны. Наиболее электроотрицательны галогены, наименее — щелочные металлы. Это понятие введено в химию Л. Полингом в 1932 г., оно приобрело популярность и в геохимии. Неоднократно де-

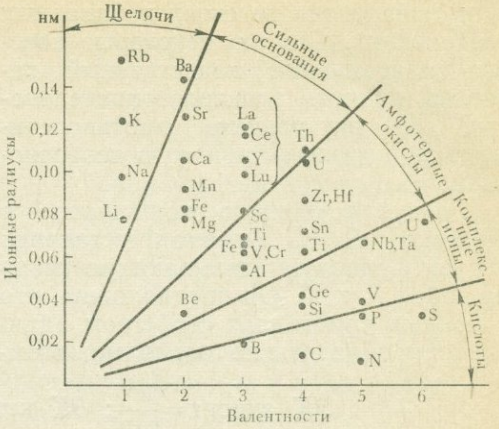



Рис. 26. Химический характер элементов в зависимости от отношения валентности к радиусу иона (по В. М. Гольдшмидту с дополнениями В. В. Щербины)

лались попытки выразить *ЭО* в единицах энергии или же в условных единицах. Приведем величины *ЭО* для щелочных металлов, галогенов и некоторых халькофильных металлов в кДж/моль по А. С. Поваренных (1977):

| | $Li^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ | $F^{7+}$ | $Cl^{7+}$ | $Br^{7+}$ | $I^{7+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *ЭО* . . . . | 504 | 502 | 419 | 398 | 377 | 2553 | 1925 | 1758 | 1571 |
| | $Zn^{2+}$ | $Cd^{2+}$ | $Hg^{2+}$ | $Cu^{2+}$ | $Ag^+$ | $Au^+$ | $S^{6+}$ | $Fe^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Pb^{2+}$ |
| *ЭО* . . . . | 858 | 816 | 900 | 984 | 733 | 879 | 1571 | 774 | 879 | 733 |

Элементы с резко различной *ЭО* образуют ионную связь, а элементы с близкой *ЭО* — ковалентную. Поэтому галогениды щелочных металлов имеют типичные ионные решетки (Na — 502, Cl — 1925 и т. д.), а сульфиды тяжелых металлов — промежуточные, с большой долей ковалентной связи (*ЭО* у серы 1571, меди 984, железа 774, никеля 879, свинца 733).

Равная и значительная величина *ЭО* атомов в решетке алмаза определяет ковалентный неполярный характер связи. Близкие, но малые величины *ЭО* приводят к образованию металлической решетки (металлы, сплавы).

Поваренных считает электроотрицательность важной характеристикой атомов, так как она позволяет судить о степени основности или кислотности элементов в соединениях с гидроксилом и о других особенностях их поведения в химических реакциях. По *ЭО* можно также рассчитывать сте-

[1] Ионы типа благородных газов имеют такую же электронную конфигурацию, как инертные газы — He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

[2] Картледж, Гольдшмидт и другие ученые выражали радиусы ионов в ангстремах (1 Å = 0,1 нм). Поэтому при оперировании нанометрами для получения тех же величин формула ионного потенциала приобретает вид $I = W/10R$.

пень ковалентности связи в бинарных соединениях. Однако некоторые авторы подчеркивают качественный характер понятия электроотрицательности, его внутреннюю противоречивость или даже физическую необоснованность.

Развивая «ионную концепцию» в геохимии, А. Е. Ферсман установил новую функцию, связывающую между собой $R$ и $W$. Он предположил, что в ионных кристаллах свойством аддитивности обладают не только межатомные расстояния, складывающиеся из размеров катионов и анионов, но и энергия кристаллической решетки. Ученый полагал, что каждый ион, входя в решетку, вносит в нее определенный пай энергии — $ЭК$ (энергетическая константа иона). В результате энергия кристаллической решетки определяется как сумма энергетических констант входящих в нее ионов. Используя уравнение энергии решетки А. Ф. Капустинского, Ферсман вывел следующие формулы [1]:

$$ЭК \text{ аниона} = \frac{W^2}{20R}; \quad ЭК \text{ катиона} = \frac{W^2}{20R} \cdot 0{,}75\,(10R + 0{,}20).$$

Используя величины радиусов ионов Гольдшмидта, Ферсман рассчитал энергетические константы большинства ионов. Полученные величины оказались связанными с положением элементов в периодической системе элементов. Например, для щелочных, щелочно-земельных металлов и галогенов были получены следующие ряды:

| *Элементы (ионы)* | *ЭК* | *Элементы (ионы)* | *ЭК* | *Элементы (ионы)* | *ЭК* |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 0,65 | $Be^{2+}$ | 2,65 | $F^-$ | 0,37 |
| $Na^+$ | 0,45 | $Mg^{2+}$ | 2,10 | $Cl^-$ | 0,25 |
| $K^+$ | 0,36 | $Ca^{2+}$ | 1,75 | $Br^-$ | 0,22 |
| $Rb^+$ | 0,30 | $Sr^{2+}$ | 1,53 | $I^-$ | 0,18 |
| $Cs^+$ | 0,30 | $Ba^{2+}$ | 1,35 | | |

$ЭК$ выражается в условных единицах. Умножив условные единицы на 1071,74, получают килоджоули. Формула для вычисления энергии решетки ($U$) получается предельно простой:

$$U = 1071{,}74\,(a \cdot ЭК_1 + b \cdot ЭК_2 + c \cdot ЭК_3 + \cdots + m \cdot ЭК_n).$$

По А. А. Саукову, точность подсчета для бинарных ионных решеток $\pm 6\%$, для других типов значительно меньше. Ферсман предложил также вычислять коэффициент $ВЭК$, равный $ЭК$, деленной на валентность. Для анионов эта величина составляет половину ионного потенциала Картледжа, т. е. $W/20R$.

Наименьшие $ЭК$ у щелочных металлов и галогенов (одновалентность, крупные радиусы). Этим определяются малые величины энергии решеток галогенидов щелочных металлов, особенно йодидов. С малыми $ЭК$ Ферсман связывал легкую растворимость солей, высокую миграционную способность галогенидов щелочных металлов. $ЭК$ иона $PO_4^{3-}$ равна 1,50, иона $CO_3^{2-}$ — 0,78, а иона — $Cl^-$ — лишь 0,25. Это в общем отвечает уменьшению растворимости и соответственно подвижности в ряду хлориды — карбонаты — фосфаты.

На основе $ЭК$ и $ВЭК$ Ферсман в 30-х годах начал разрабатывать геоэнергетическую теорию, которую не успел завершить. Ученый стремился построить энергетическую модель физико-химической миграции ионов в земной коре. Он отметил, что многие процессы в земной коре (например, кристаллизация минералов из магматических расплавов и водных раство-

[1] Радиусы выражены в нанометрах (нм). В работах Ферсмана использовались ангстремы, в связи с чем формула для вычисления $ЭК$ имела вид: $ЭК$ аниона $= W^2/2R$; $ЭК$ катиона $= W^2/2R \times [0{,}75\,(R + 0{,}20)]$.

ров) протекают в направлении уменьшения термодинамических потенциалов системы $\Delta Z$ и $\Delta F$ (см. с. 77—80). Характеристикой этих процессов, согласно Ферсману, служит энергия кристаллической решетки образующихся минералов, так как последовательность кристаллизации в ряде случаев соответствует понижению энергии решетки.

С помощью геоэнергетической теории Ферсман объяснил последовательность кристаллизации элементов из магмы, особенности некоторых гипергенных процессов, подчеркивал, что при выветривании наименее подвижны ионы с максимальными энергетическими константами. Поэтому в элювии накапливаются элементы с большими *ЭК* (Si, Al, Fe и т. д.); элементы с малыми *ЭК* легко выщелачиваются.

Однако геоэнергетическая теория не может служить основой для объяснения главных закономерностей миграции. Об *ЭК* и *ВЭК* можно сказать то же, что и о радиусах ионов: это не физико-химические константы, а приблизительные, полуколичественные показатели. Для простых ионов, особенно для элементов *I*, *II*, *VI* и *VII* главных групп периодической системы ($Na^+$, $Ca^{2+}$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ и т. д.), они хорошо объясняют особенности некоторых природных процессов. Но в целом роль энергии решетки в миграции не столь велика. Многие элементы не образуют простых ионов, и, следовательно, принцип аддитивности здесь еще менее применим, чем при вычислении ионных радиусов. Поэтому *ЭК* и *ВЭК* нашли несравненно меньшее применение в геохимии, чем ионные радиусы. Однако сама идея Ферсмана о важности энергетического подхода к миграции имела большое методологическое значение.

В. С. Урусов предложил вместо энергии решеток использовать энергию атомизации, т. е. «энергию, которая выделяется при образовании кристалла из бесконечно разряженного газа индивидуальных атомов». На основе полуэмпирических методов она может быть рассчитана для кристаллов с ионно-ковалентной связью. Урусов полагает, что кристаллизация силикатов из магмы следует порядку понижения энергии атомизации.

## РАДИАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ЦЕНТРЫ В МИНЕРАЛАХ (СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ)

Осколки молекул, ионы, радикалы, захватившие или отдавшие электрон, именуются *свободными радикалами* (*СР*). Свободная валентность (неспаренные электроны) сообщает *СР* высокую химическую активность, окраску, парамагнетизм. Известно много органических и неорганических свободных радикалов. Они определяются различными физическими методами, среди которых особенно большое значение приобрел электронный парамагнитный резонанс (*ЭПР*).

При низких температурах свободные радикалы, как правило, неустойчивы, хотя известны и стабильные свободные радикалы. Многие свободные радикалы образуются при температуре в сотни и особенно тысячи градусов. В последнем случае концентрация свободных радикалов в газах может достигать целых процентов и даже десятков процентов. Поэтому свободные радикалы составляют характерную форму нахождения элементов в системах космоса, в том числе на поверхности Солнца. В земной коре свободные радикалы образуются под воздействием ультрафиолетового излучения, радиоактивности и т. д. В минералах обнаружены $Ti^{3+}$, $Zr^{3+}$, $Hf^{3+}$, $Mo^{5+}$, $W^{5+}$, $Nb^{4+}$, $VO^{2+}$, $CO_3^-$, $SO_2^-$, $SO_3^-$ и т. д. Все они

представляют собой «электронно-дырочные центры» — дефекты атомной структуры, которые А. С. Марфунин определяет как «всякое положение в структуре, представляющее нарушение симметрии, описываемое пространственной группой кристалла... К точечным дефектам относятся: 1) вакансии анионов или катионов; 2) «межузельные» (интерстициальные) положения атомов и молекул; 3) примесные ионы (изоморфные или интерстициальные) и примесные радикалы; 4) атомы при неупорядоченном распределении; 5) агрегаты вакансий и примесей».

Всякий дефект представляет собой локальное нарушение электронейтральности, это «предцентр». Если вакансия аниона захватывает электрон, то образуется электронный центр и электронейтральность восстанавливается. К электронным центрам относятся и катионы с необычной валентностью, как $Ti^{3+}$, $Ni^{+}$ и др.

При недостатке в атоме положительного заряда возникает дырочный центр. В кварце, например, его появление связано с примесью $Al^{3+}$, замещающего $Si^{4+}$. «Электронно-дырочные центры» — это особые электронные конфигурации групп атомов, связанные с дефектными участками атомной структуры, захватившими электрон или дырку» — пишет А. С. Марфунин[1]. При этом принимается, что дырка ведет себя аналогично электрону с положительным зарядом ($e^{+}$). Ионы, захватывая электрон ($e^{-}$) или дырку ($e^{+}$), становятся свободными радикалами:

$$Pb^{2+} \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{e^{+}} Pb^{3+} \\ \xrightarrow{e^{-}} Pb^{+} \end{cases} \qquad CO_3^{2-} \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{e^{+}} CO_3^{-} \\ \xrightarrow{e^{-}} CO_3^{3-} \end{cases}$$

[1] *Марфунин А. С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., 1975, с. 223.

А. С. Марфунин считает, что образование электронно-дырочных центров — общее свойство неорганического вещества Земли, Луны и межзвездного пространства (межзвездной пыли). Необходимое условие их возникновения — слабое радиационное воздействие в течение геологического времени.

Свободные радикалы обусловливают многие особенности минералов. Например, зеленая окраска амазонитовых гранитов объясняется наличием в решетке полевых шпатов электронного центра $Pb^{+}$, входящего в положение $K^{+}$. С центром $Ti^{3+}$ в кварце связана его розовая окраска, с центром $Fe^{4+}$, возможно, фиолетовая (аметисты). Интенсивная синяя окраска лазурита вызвана центром $S_3^{-}$.

Разнообразие центров в одних и тех же минералах позволяет на основе их диагностики расчленять массивы изверженных пород, определять генетические типы месторождений, оценивать месторождения по выходам и решать другие геологические задачи. Так, на основе диагностики центров различают акцессорные апатиты различных типов магматических пород, континентальных и морских фосфоритов.

Исследования свободных радикалов в минералах, начатые в середине 60-х годов, представляют новый важный этап в развитии геохимии минералов.

## ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Окислительно - восстановительные процессы чрезвычайно характерны для земной коры. Во многих системах они приобретают ведущее значение. Окислителями могут быть все элементы и ионы, способные принимать электроны, а восстановителями — отдавать их (рис. 27).

В зависимости от валентного со-

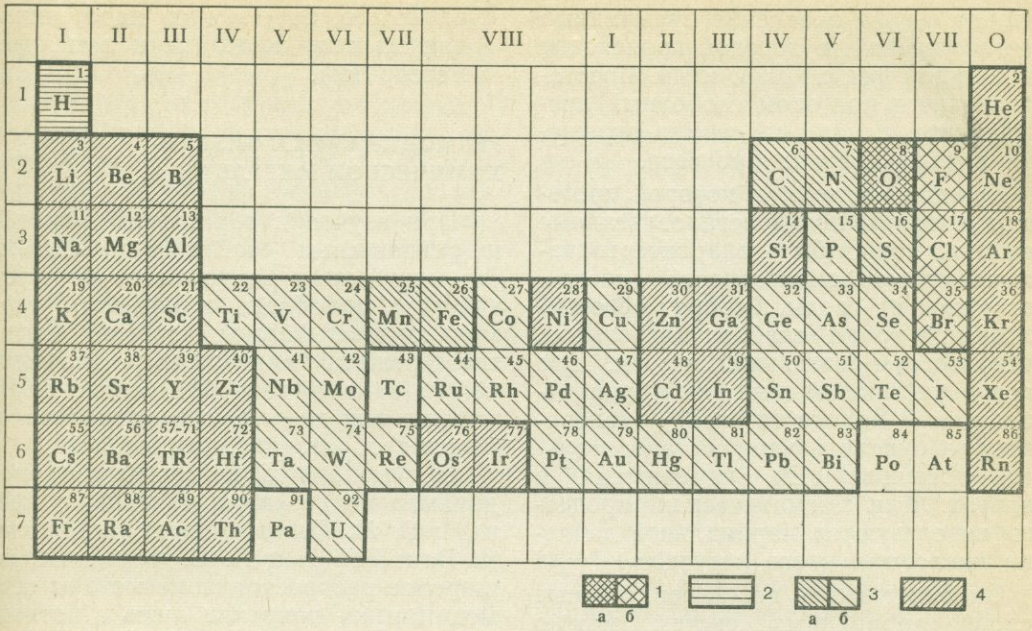



Рис. 27. Элементы, участвующие в окислительно-восстановительных реакциях земной коры:

*1* — как окислители; *2* — как восстановители; *3* — как окислители и восстановители (в зависимости от валентного состояния и условий среды); *4* — элементы, не **участвующие в окислительно-восстановительных** реакциях; *а* — играющие важную роль в окислительно-восстановительных реакциях в связи с большими кларками и высокой миграционной способностью, *б* — не играющие существенной роли в окислительно-восстановительных реакциях (главным образом из-за низких кларков и малой способности к концентрации)

стояния один и тот же элемент может быть и окислителем и восстановителем. Так, $Fe^{3+}$ в некоторых системах играет роль окислителя, а $Fe^{2+}$ — восстановителя.

Важнейшим окислителем в земной коре является кислород ($O_2$, $H_2O_2$ и др.). Это связано как с его высоким кларком, так и с химической активностью. К важным окислителям относятся сера (в форме $SO_4^{2-}$), углерод ($CO_2$), азот ($NO_3^-$, $NO_2$ и др.), железо ($Fe^{3+}$), марганец ($Mn^{4+}$, $Mn^{3+}$). Менее велика роль титана ($Ti^{4+}$), ванадия ($VO_4^{3-}$ и др.), меди ($Cu^{2+}$), хрома ($CrO_4^{2-}$, $Cr^{3+}$), еще меньше (в связи с низким кларком) урана ($U^{6+}$), молибдена ($Mo^{6+}$) и совсем ничтожна — селена ($Se^0$, $SeO_3^{2-}$, $SeO_4^{2-}$) и других рассеянных элементов.

Самый сильный восстановитель — «гидратированный электрон» — $\bar{e}\cdot aq$, который образуется, например, при радиолизе воды (см. с. 92—93). Сильным восстановителем служит и другой продукт радиолиза — атомарный водород.

Однако важнейшими восстановителями в земной коре являются свободный водород ($H_2$), сероводород ($H_2S$), соединения углерода ($CH_4$, CO, различные органические соединения), железо ($Fe^{2+}$), марганец ($Mn^{2+}$, $Mn^{3+}$), титан ($Ti^{3+}$), ванадий ($V^{3+}$, $V^{4+}$), медь ($Cu^0$, $Cu^+$) и т. д.

Окисление обязательно сопровождается восстановлением, поэтому эти реакции получили наименование *окислительно-восстановительных*. В геохимии принято говорить отдельно об окислении и восстановлении. Так,

говорят о зоне окисления сульфидных месторождений, в которой происходит окисление серы, железа, меди. Восстанавливается при этом свободный кислород, что, однако, не нашло отражения в наименовании процесса.

Каждая система, в которой протекают окислительно-восстановительные реакции, может быть охарактеризована по уровню окисленности (восстановленности) среды. Говорят об окислительной среде, слабоокислительной, резко восстановительной и т. д. Для характеристики водных растворов используют количественный показатель — окислительно-восстановительный потенциал Eh, измеряемый в вольтах. Для магматических процессов используются парциальное давление кислорода и его летучесть.

Окислительно - восстановительные условия природных систем можно охарактеризовать по содержанию в них ведущих элементов, ионов и соединений, особенно таких, как $O_2$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, CO, $H_2S$ и др. С этих позиций можно выделить следующие окислительно-восстановительные обстановки миграции (в скобках — примеры природных систем):

1. Ультраокислительная — $Cr^{6+}$, $V^{5+}$, $Tl^{3+}$, $Mn^{4+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{3+}$, $Se^{6+}$, $U^{6+}$, $Mo^{6+}$, $N^{5+}$, $Cu^{2+}$ (щелочные почвы сухих степей и пустынь, содовые озера).
2. Окислительная — $Fe^{3+}$, $Mn^{4+}$, $U^{6+}$, $Mo^{6+}$, $Cu^{2+}$ (океаны, реки, озера).
3. Слабоокислительная — $Fe^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Mo^{6+}$, $U^{6+}$, $Cu^{2+}$ (многие трещинные воды скальных пород).
4. Слабовосстановительная — $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$ (магма).
5. Восстановительная — $Fe^{2+}$ (гидротермы с $H_2S$, сероводородные илы морей и соленых озер, породы Луны, болота тайги, тундры, влажных тропиков).
6. Ультравосстановительная — $Fe^0$, возможно, $Si^0$ (земное ядро, нижняя мантия, железные и каменные метеориты).

## ТЕРМОДИНАМИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ

При изучении обратимых реакций и равновесных систем или систем, стремящихся к равновесию, большое значение приобрела химическая термодинамика, методы которой позволяют решать такие важные геохимические задачи, как определение форм нахождения химических элементов и условия образования минералов.

Первые опыты применения термодинамики в геохимии связаны с именами В. М. Гольдшмидта, П. Ниггли, Я. Вант-Гоффа и А. Е. Ферсмана, но широкое распространение методы термодинамики получили лишь в последние десятилетия. В СССР большое значение имели исследования академика Д. С. Коржинского и его школы (В. А. Жариков, А. А. Маракушев и др.).

Раздел геохимии, изучающий природные реакции на основе термодинамики, некоторые ученые именуют физической геохимией (Г. Смит и др.). По В. А. Жарикову, физическая геохимия изучает физико-химические процессы формирования земной коры и мантии, минералов, горных пород и руд.

**Принцип Ле-Шателье.** Методы термодинамики применяются при изучении осаждения элементов из растворов и расплавов. При исследовании равновесных систем для качественного решения вопроса используется *принцип Ле-Шателье,* согласно которому изменения в таких системах происходят в направлении, противодействующем внешнему воздействию. Например, при остывании магматического очага кристаллизуются минералы, образование которых сопровождается

выделением тепла, противодействующим понижению температуры. Из вод соленого озера осенью при понижении температуры также осаждаются минералы, образование которых сопровождается выделением тепла. Весной при повышении температуры эти минералы растворяются, так как растворение сопровождается поглощением тепла.

Следовательно, принцип Ле-Шателье позволяет определить направление процесса при изменении внешних условий — давления, температуры и концентрации. Он применим только к равновесным системам. Иногда принцип Ле-Шателье ошибочно пытаются применять и при анализе неравновесных систем. Так, считалось, что выветривание минералов изверженных пород, образовавшихся при высоких температурах и давлениях, на земной поверхности в условиях низких давлений и температур «по принципу Ле-Шателье» должно сопровождаться выделением тепла и увеличением объема. Однако полевые шпаты и другие магматические минералы образовались в условиях, отличных от земной поверхности. При выветривании не имеет места действие внешних факторов на равновесную систему, поэтому здесь неприменим принцип Ле-Шателье.

**Химическое сродство и изобарный потенциал.** При изучении миграции часто возникает вопрос о возможности той или иной химической реакции в условиях данной температуры, давления и концентрации. Решается этот вопрос экспериментально или с помощью расчетных термодинамических методов. В химии эта задача сводится к определению химического сродства, т. е. способности элементов (ионов, молекул) вступать в соединение друг с другом. Качественная картина сродства между элементами в земной коре достаточно определенна. Например, на земной поверхности наблюдается значительное сродство между свободным кислородом и пиритом — реакция окисления пирита протекает самопроизвольно. В этих же условиях нет сродства между кислородом и золотом, которые не соединяются. Однако отсутствие взаимодействия не всегда означает отсутствие сродства, часто здесь играют роль кинетические факторы (с. 86).

В 1867 г. французский химик М. Бертло сформулировал принцип, согласно которому из всех возможных в данной системе реакций самопроизвольно будет протекать та, при которой происходит наибольшее выделение тепла. Таким образом, по Бертло, мерой химического сродства является экзотермический эффект реакции. *«Принцип Бертло»* довольно часто оправдывается на практике, в том числе в условиях земной коры. Однако он далеко не универсален, так как известно немало реакций, протекающих самопроизвольно с поглощением тепла.

Проблему решили У. Гиббс (1878), Г. Гельмгольц (1884) и Я. Вант-Гофф (1885). Они показали, что мерилом химического сродства служит не тепловой эффект, а максимальная работа реакции $A$, проведенной в условиях изотермического и обратимого процесса.

Величина $A$ зависит от свойств реагирующих веществ, температуры, давления, исходных концентраций (активностей). При постоянных температуре и давлении $A$ характеризуется отрицательной величиной изменения изобарного потенциала, обозначаемого символом $\Delta Z$[1]: $A = -\Delta Z$.

Изобразим обратимую реакцию, протекающую при постоянном давлении $P$ и температуре $T$ в следующей

[1] $Z$ — термодинамическая функция, установленная Гиббсом. Ее также именуют «свободная энергия Гиббса», «изобарный потенциал», «изотермно-изобарный потенциал».

форме:

$$nB+mC \rightleftarrows kR+lS.$$

В реакции участвует $n$ молей вещества $B$, $m$ молей вещества $C$. В ходе реакции образуется $k$ молей вещества $R$, $l$ молей вещества $S$. В системе количество веществ $B$, $C$, $R$, $S$ столь велико, что израсходование в ходе реакции $n$ молей вещества $B$, $m$ молей вещества $C$ не отражается на составе и условиях существования системы. Через некоторое время после начала реакции наступит химическое равновесие, т. е. скорости прямой и обратной реакций будут равными. Обозначим активные концентрации веществ в состоянии равновесия через $a_B$, $a_C$, $a_R$ и т. д. Тогда, согласно законам химической термодинамики, величина изменения изобарного потенциала реакции $\Delta Z$ равна:

$$\Delta Z = RT \ln \left[ \frac{a_R'^{k} \cdot a_S'^{l}}{a_B'^{n} \cdot a_C'^{m}} \right] - RT \ln \left[ \frac{a_R^{k} \cdot a_S^{l}}{a_B^{n} \cdot a_C^{m}} \right].$$

Первый член правой части включает неравновесные активные концентрации в начале реакции $a'$, а второй член — те же концентрации после достижения равновесия $a$.

Если величина $\Delta Z$ отрицательна, то самопроизвольное течение реакции возможно, если положительна — невозможно.

Выражение $\frac{a_R^{k} \cdot a_S^{l}}{a_B^{n} \cdot a_C^{m}}$ представляет собой константу равновесия химической реакции при постоянном давлении, обозначаемую символом $K_P$. Поэтому уравнение для $\Delta Z$ может быть переписано следующим образом:

$$\Delta Z = RT \ln \left[ \frac{a_R'^{k} \cdot a_S'^{l}}{a_B'^{n} \cdot a_C'^{m}} \right] - RT \ln K_P,$$

где $R$ — универсальная газовая постоянная, $T$ — абсолютная температура. Если активности исходных веществ $B$, $C$, $R$, $S$ равны единице, то первый член правой части уравнения превращается в ноль, уравнение принимает более простой вид. Величину изобарного потенциала в этом случае при температуре 25°С (298 К) и давлении $10^5$ Па принято именовать *стандартным потенциалом* и обозначать символом $\Delta Z°$. Таким образом, $\Delta Z° = -RT \ln K_P$, где $T = 298°$. Подставляя значение $R$, $T$ и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получаем следующее выражение: $\Delta Z° = -1{,}364 \lg K_P$. Величины $\Delta Z°$ для различных минералов, выраженные в ккал на моль, содержатся в справочниках[1]. С их помощью можно определить расчетным путем $\Delta Z°$ реакции образования различных минералов в стандартных условиях и тем самым оценить направление реакции, химическое сродство между реагентами.

Рассмотрим для примера расчет изобарного потенциала реакции осаждения фтористого кальция — $CaF_2$. Примем, что реакция протекает согласно следующему уравнению:

$$\underset{раствор}{Ca^{2+}} + 2F^- \rightleftarrows \underset{тв.}{CaF_2}$$

По справочнику находим величины $\Delta Z°$ для веществ, участвующих в этой реакции:

$$\Delta Z°Ca^{2+} = -132{,}18;$$
$$\Delta Z°F^- = -66{,}08;$$
$$\Delta Z°_{тв.}CaF_2 = -277{,}7.$$

Стандартный изобарный потенциал реакции осаждения $CaF_2$ ($\Delta Z°$ ре-

[1] Для некоторых веществ $\Delta Z°$ можно определить, измеряя электродвижущую силу в гальванических элементах. Эти данные служат для расчета $\Delta Z°$ других соединений, $\Delta Z°_{298}$ относятся к реакции образования минералов при стандартных условиях из химических элементов, взятых в стандартных состояниях ($P = 10^5$ Па; $T = 298$ К).

акции) равен: $\Delta Z°CaF_2 - \Delta Z°Ca^{2+} - 2\Delta Z°F^- = -277{,}7 - (-132{,}18) - 2(-66{,}08) = -13{,}36$.

Полученный результат показывает, что при активных концентрациях кальция и фтора, равных единице и $t=25°C$, происходит осаждение фтористого кальция. Однако это верно только для стандартных условий, которые часто далеки от природных. Поэтому для оценки возможности образования минералов надо использовать величины $\Delta Z$, а не $\Delta Z°$. Рассмотрим условия осаждения $CaF_2$ из реальных природных вод. Примем, что активная концентрация $Ca^{2+}$ равна $10^{-2}$ моль/л, а $F^-$ — $10^{-3}$ моль/л (соответственно 0,4 г/л $Ca^{2+}$ и $9{,}10^{-3}$ г/л $F^-$). Это характерно для грунтовых вод сухих степей и пустынь, обогащенных фтором. Тогда можно рассчитать изобарный потенциал реакции по формуле

$$\Delta Z = RT \ln \frac{[CaF_2]}{[Ca^{2+}][F^-]^2} + \Delta Z° = 1{,}364 \lg \frac{[CaF_2]}{[Ca^{2+}][F^-]^2} + \Delta Z°.$$

Концентрацию $CaF_2$ как вещества, находящегося в твердой фазе, считают равной единице, поэтому окончательная расчетная формула имеет следующий вид (для 25°C):

$$\Delta Z = 1{,}364 \lg [Ca^{2+}]^{-1} [F^-]^{-2} - 13{,}36.$$

Подставляя данные для $Ca^{2+}$ и $F^-$, получаем

$$\Delta Z = 1{,}364 \lg 10^2 \cdot 10^6 - 13{,}36 = 8 \cdot 1{,}364 - 13{,}36 = -2{,}45.$$

Таким образом, и в данных условиях реакция пойдет в сторону осаждения фтористого кальция. Для слабоминерализованных вод районов влажного климата и активного водообмена условия осаждения фтористого кальция иные. Примем активную концентрацию кальция $Ca^{2+}$ равной $10^{-3}$ моль/л или 0,04 г/л, а концентрацию фтора — $10^{-5}$ моль/л или $9 \cdot 10^{-5}$ г/л, тогда

$$\Delta Z = 1{,}364 \lg [Ca^{2+}]^{-1} \cdot [F^-]^{-2} - 13{,}36 = 1{,}364 \lg 10^3 \cdot 10^{10} - 13{,}36 = 13 \cdot 1{,}364 - 13{,}36 = 17{,}73 - 13{,}36 = +4{,}37.$$

В этих условиях осаждения не произойдет, т. е. в слабоминерализованных водах нет условий для осаждения фтористого кальция. Такие воды будут растворять флюорит. Приведенные расчеты условны. При точных вычислениях необходимо учитывать формы нахождения элементов в водах (комплексные ионы, коллоиды и др.), активные концентрации, температуру. Однако полученный вывод в основном верен: в сухом климате условия для осаждения флюорита благоприятны, во влажном — нет. Этот простой пример показывает, что для характеристики направления природных процессов надо использовать не $\Delta Z°$, отвечающие «стандартным условиям», а реальные изобарные потенциалы $\Delta Z$.

Изобарный потенциал применим для характеристики реакций, протекающих при постоянном давлении. Если реакция осуществляется при постоянном объеме, что особенно характерно для гипогенных процессов, то о величине максимальной работы химической реакции дает представление другая функция — изохорный потенциал, приращение которого обозначается символом $\Delta F$. Для изотермической и обратимой реакций величина $\Delta F$ может быть определена из уравнения, аналогичного предыдущему:

$$-A = \Delta F = RT \ln \left[ \frac{a_R'^k \cdot a_S'^l}{a_B'^n \cdot a_C'^m} \right] - RT \ln K_C,$$

где $K_C$ — константа равновесия реакции при постоянном объеме.

Для реакций в конденсированных системах (т. е. без газовой фазы) величины $\Delta Z$ и $\Delta F$ близки.

Итак, направление обратимой химической реакции определяется знаком изобарного потенциала: если его величина отрицательна, то самопроизвольная реакция возможна, если положительна — невозможна (возможна обратная реакция). Если изобарный потенциал равен нулю, то в системе достигнуто химическое равновесие.

Из сказанного не следует, что в земной коре не осуществляются реакции, сопровождающиеся увеличением изобарного потенциала. Такие реакции возможны, но они протекают не самопроизвольно, а за счет энергии, поступающей извне.

Как показал У. Гиббс, между изменением изобарного потенциала $\Delta Z$, энтропии $\Delta S$, энтальпии $\Delta H$ и абсолютной температурой $T$ существует следующая зависимость:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S.$$

Отсюда становится понятной причина ошибочности принципа Бертло. В выражение для максимальной работы входит не только тепловой эффект реакции ($\Delta H$) [1], но и «энтропийный фактор» — $T\Delta S$. Его значение при низких температурах и в конденсированных системах (твердых телах и жидкостях) сравнительно невелико. Поэтому на земной поверхности $\Delta Z$ часто близко к $\Delta H$, т. е. оправдывается принцип Бертло. Однако с ростом температуры растет величина $T\Delta S$, и в магматических и гидротермальных системах им пренебрегать не следует — там тепловой эффект может не определять направление реакции.

По А. Булаху, реакция образования кальцита из окислов ($CaO + CO_2 \rightleftarrows CaCO_3$) экзотермична при температурах земной поверхности и при 1273 К (при давлении около $10^5$ Па):

$$\Delta H^\circ_{298} = -42{,}5 \text{ ккал/моль};$$
$$\Delta H^\circ_{1273} = -39{,}0 \text{ ккал/моль}.$$

Однако $\Delta Z^\circ$ для температуры 298 К равен —31,1 ккал/моль (реакция термодинамически возможна), а при температуре 1273 К $\Delta Z^\circ = +4{,}5$ ккал/моль, т. е. реакция термодинамически невозможна (но не следует забывать, что этот результат получен для давления $10^5$ Па и молярной концентрации исходных веществ, равной 1).

Тот же автор приводит пример расчета изобарного потенциала реакции взаимодействия доломита с водой при метаморфизме карбонатных пород:

$$\underset{\text{доломит}}{CaMg(CO_3)_2} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{брусит}}{Mg(OH)_2} + CaCO_3 + CO_2$$

В стандартных условиях $\Delta Z^\circ$ этой реакции составляет +10,7 ккал/моль, т. е. реакция при низких температурах термодинамически невозможна. Однако при давлении $1{,}5 \cdot 10^8$ Па и температуре 550°С (обстановка регионального метаморфизма) $\Delta Z^\circ$ этой реакции уже составляет —4,0 ккал/моль, и брусит может образоваться.

**Термодинамические барьеры (Н).** Этим термином обозначаются геохимические барьеры, возникающие в результате изменения основных термодинамических параметров — давления $P$ и температуры $T$. Такие барьеры широко распространены в гидротермальных и гипергенных системах. Термодинамический барьер, например, формируется в местах резкого понижения давления $CO_2$ в подземных водах, на нем осаждаются кальцит и другие карбонаты:

[1] $\Delta H$ — приращение энтальпии $H$, или «теплосодержания». Для реакций, протекающих при постоянном давлении, $\Delta H$ равно тепловому эффекту реакции ($\Delta Q_P$).

$$\underset{\text{раствор}}{Ca(HCO_3)_2} \rightarrow \underset{\text{тв.}}{CaCO_3}\downarrow + H_2O + \underset{\text{газ}}{CO_2}\uparrow$$

Так образуются кальцитовые гидротермальные жилы, травертины в местах выхода на земную поверхность углекислых источников, кальцитовые горизонты в почвах и осадочных породах и т. д. Понижение давления $CO_2$ обусловлено различными причинами — тектоническими подвижками и раскрытием полостей на глубине, разгрузкой вод на поверхности и т. д., но геохимическая сущность явления остается одной и той же.

Аналогичен механизм концентрации карбонатов рудных элементов. Так, в Центральном Казахстане на барито-полиметаллическом месторождении Жайрем наблюдаются прожилки церуссита $PbCO_3$ в зонах нарушений, секущих кайнозойские осадочные глины. Последние перекрывают девонские известняки с сульфидами. Предполагается, что по неотектоническим разломам поднимались гидрокарбонатные воды, содержащие $Pb(HCO_3)_2$. Высокое содержание $CO_2$ в водах связано с окислением сульфидных руд на глубине и взаимодействием образующейся $H_2SO_4$ с вмещающими известняками. В приповерхностной части разломов давление $CO_2$ понижалось и карбонатное равновесие нарушалось:

$$Pb(HCO_3)_2 \rightleftarrows PbCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Полагают, что образование урановых и прочих руд также происходит в результате понижения давления $CO_2$ в гидротермах.

Растворимость многих минералов понижается с уменьшением температуры, которое также может быть причиной формирования термодинамического барьера. Возникают барьеры и при резком повышении $P$ и $T$.

**Правило фаз.** В 1876 г. Гиббс установил закон, согласно которому в равновесной гетерогенной системе число термодинамических степеней свободы $C$ связано простой зависимостью с числом фаз Ф и числом компонентов: $K : C = K - \Phi + n$, где $n$ — число внешних факторов, влияющих на равновесие в данной системе (чаще всего — температура и давление)[1]. По числу степеней свободы системы делятся на безвариантные ($C=0$), одновариантные ($C=1$), двухвариантные ($C=2$) и т. д., по числу фаз — на однофазные, двухфазные, трехфазные и т. д., по числу компонентов — на одно-, двух-, трех- и более компонентные.

В 1911 г. В. М. Гольдшмидт, изучая роговики — продукты контактового метаморфизма глинистых сланцев и известняков в районе г. Осло, заметил, что минеральные ассоциации в роговиках включают не более четырех минералов. С другой стороны, все породы состоят из четырех основных окислов — $Al_2O_3$, $SiO_2$, $MgO$ и $CaO$, которые Гольдшмидт считал компонентами. Степенями свободы, очевидно, являлись температура и давление. Отсюда следовало, что для подобных систем число компонентов равно числу минералов (фаз), т. е. $\Phi_{max} = K$. Это простое выражение получило наименование *минералогического правила фаз Гольдшмидта*. Однако в дальнейшем выяснилось, что ему не подчиняется большинство минеральных парагенезисов метаморфических пород. Иначе говоря, использование данного закона физической химии встречает затруднения в геохимии. Это относится, например, к понятию «компонент», которое для природных систем не столь определенно, как при изучении искусственных систем лабораторий. Отнесение к компонентам окислов, как это делал Гольдшмидт, не всегда правомерно.

[1] Термодинамическая степень свободы — число условий (температура, давление, концентрация), которое можно произвольно менять (в известных пределах), не изменяя числа или видов фаз системы.

Д. С. Коржинский сформулировал *принцип дифференциальной подвижности компонентов*, согласно которому в природных процессах компоненты ведут себя качественно неодинаково. Для *инертных компонентов* независимыми параметрами являются экстенсивные параметры — масса, содержание в системе. Для *вполне подвижных компонентов* независимыми являются интенсивные параметры — химические потенциалы компонентов, активности и т. д.

По В. А. Жарикову, принцип дифференциальной подвижности компонентов отражает самые общие закономерности природных процессов и является одним из главных и общих геохимических законов. В. А. Жариков приводит следующий пример: при альбитизации ортоклаза инертными компонентами являются Al и Si, а вполне подвижными K и Na. При образовании известковых скарнов (на контакте силикатов с известняками) инертными компонентами являются Ca, Si, Al, а вполне подвижными — K, Na, Mn, Mg, Fe. Эти новые понятия позволили Д. С. Коржинскому видоизменить правило фаз Гиббса, сформулировать закон для систем с вполне подвижными компонентами (*правило фаз Коржинского*). Имеются и другие подходы к использованию правила фаз для изучения равновесий в земной коре (В. А. Николаев и др.). Многие положения в этой области являются предметом дискуссии.

**Физико-химическое моделирование на ЭВМ.** Новые возможности применения химической термодинамики в геохимии появились в связи с использованием вычислительной математики и оптимального программирования. Метод *минимизации свободной энергии Гиббса*, разработанный в физической химии в конце 50-х годов, позволил с помощью ЭВМ рассчитывать состав равновесных систем, включающих большое число минеральных фаз. На этой основе могут изучаться и необратимые процессы минералообразования. И. К. Карпов и другие полагают, что «изучение моделей природного минералообразования на количественной термодинамической основе с помощью ЭВМ — ведущая тенденция развития современного физико-химического направления в геохимии»[1].

**Константа равновесия реакции и формы нахождения элементов в растворах и расплавах.** Для каждой обратимой реакции может быть определена константа равновесия $K$, не зависящая от активных концентраций реагирующих веществ и меняющаяся только с изменением температуры и давления. Например, для реакции образования флюорита из ионов $Ca^{2+}$ и $F^-$ константа равновесия при $t°=25°C$ и давлении $10^5$ Па равна $10^{-9,8}$:

$$\frac{[Ca^{2+}][F^-]^2}{[CaF_2]}=K=10^{-9,8}.$$

В стандартных условиях реакция диссоциации комплексного иона трикарбонатуранила выражается следующим уравнением:

$$(UO_2(CO_3)_3)^{4-} \rightleftarrows UO_2^{2+}+3CO_3^{2-}$$

Величина константы равновесия $K$ свидетельствует об устойчивости данного комплекса и ничтожном количестве ионов $UO_2^{2+}$ в растворе:

$$\frac{[(UO_2(CO_3)_3)^{4-}]}{[UO_2^{2+}][CO_3^{2-}]^3}=K=10^{18,9}.$$

Константы равновесия вычисляются различными методами, их величины приводятся в справочниках. Зная константы равновесия нескольких реакций, можно составить систему уравнений и определить, в каких формах данный элемент находится в изучае-

[1] Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, 1971, с. 222.

мой системе — природной воде, расплаве, газе. Так, Г. А. Голева рассчитала, что в сильнокислых водах зоны окисления медных месторождений медь находится в форме $Cu^{2+}$ (14—30%), $CuHSO_4^+$ (1—25%), недиссоциированной молекулы $CuSO_4^0$ (70—95%). В щелочных хлоридно-гидрокарбонатных водах зоны восстановительных процессов медь находится в основном в форме $CuCO_3^0$ (15—40%), $Cu(CO_3)_2^{2-}$ (5—20%), $CuOH^+$ (5—10%). В кислых хлоридных водах нефтегазоносных структур преобладает анион $Cu(OH)_3^-$ (45—65%), хотя имеются и катионные формы — $Cu^+$ (20—46%), $CuCl^+$ (20—35%) и др. Для свинца в сильнощелочных водах возможны комплексные анионы $HPbO_2^-$, а в термальных водах — тиосульфатные комплексы типа $[Pb(S_2O_3)_3]^{4-}$, $[Pb(S_2O_3)]^0$, $[Pb(S_2O_3)_2]^{2-}$

Подобные расчеты практически применимы не для всех элементов в связи с отсутствием данных о константах равновесия многих реакций. Следует также помнить, что эти методы пригодны только для определения истинно растворенных форм и не могут быть использованы при определении коллоидных форм.

**Стационарные процессы и термодинамическое равновесие.** Для многих систем земной коры термодинамическое равновесие не характерно. Это особенно относится к зоне гипергенеза с ее постоянным притоком солнечной энергии. Например, неравновесны любая река или озеро таежной зоны, тундры или влажных тропиков, воды которых всегда содержат сильные восстановители — растворенное органическое вещество. Вместе с тем в водах имеется и сильный окислитель — свободный кислород. Процессы в системе направлены к достижению равновесия, и кислород окисляет органические соединения. Однако поступление новых порций органических веществ из окружающих болот и кислорода из атмосферы делает систему устойчиво-неравновесной.

Равновесие нередко отсутствует и в земных глубинах, особенно в тектонически активные эпохи на участках складчатых поясов, в областях вулканизма. Радиоактивный распад и другие энергетические факторы также препятствуют установлению термодинамического равновесия. Все это не исключает известной стабильности, устойчивости, неизменности систем земной коры в течение геологических отрезков времени (многих миллионов лет). Однако подобная устойчивость достигается не в результате термодинамического равновесия, при котором свободная энергия находится в минимуме, а потому, что система получает непрерывно из окружающей среды столько свободной энергии, сколько ее расходует. Подобные процессы и системы именуются *стационарными,* их исследованием занимается неравновесная термодинамика.

Однако и при изучении стационарных процессов в ряде случаев используют аппарат равновесной термодинамики, основываясь на представлении о «мозаичном», «локальном» равновесии. По Д. С. Коржинскому, система в целом может быть неравновесной, и в ней могут протекать стационарные процессы, связанные с различиями в температурах, давлении, концентрациях. Но в каждой данной точке температура, давление и концентрация могут быть постоянными. «Естественно, что в каждой точке должно в конце концов установиться химическое равновесие между сосуществующими фазами в соответствии с условиями в этой точке. Локальное равновесие в каждом отдельно взятом элементарном участке сохранится и в том случае, если процесс не ста-

ционарен, но изменение параметров происходит медленнее, чем устанавливается локальное равновесие. Таким образом, мы приходим к представлениям о возможности «мозаичного» или «локального» равновесия в неравновесных системах»,— пишет Д. С. Коржинский. (Теория процессов минералообразования. М., 1962, с. 8).

Следовательно, с термодинамических позиций, процессы физико-химической миграции и соответствующие системы земной коры можно разделить на четыре типа (по убыванию свободной энергии): 1) нестационарные (неустойчивые) процессы и системы, т. е. быстро меняющиеся; 2) стационарные (устойчивые) процессы и системы; 3) системы с «локальным» и «мозаичным» равновесием; 4) системы с истинным термодинамическим равновесием.

**Принцип торможения химических реакций.** Различия в кларках определяют нестехеометричность большинства процессов физико-химической миграции. Поэтому химические элементы (ионы, молекулы) в конкретных природных системах чаще всего находятся или в избытке, или в дефиците (относительно других компонентов, способных вступать с ними в реакцию). В случае избытка количество элемента достаточно для реализации всех возможных реакций. После их завершения остается некоторое количество реагента. На земной поверхности, например, избыточен свободный кислород и реакция окисления не лимитируется его содержанием. В поверхностных водоемах и водоносных горизонтах избыточна вода (она не лимитирует реакцию гидратации). В некоторых подземных водах избыточны $H_2S$, $CO_2$, $SiO_2$ и т. д. В кислой магме избыточен $SiO_2$, который при кристаллизации гранитоидов выделяется в форме кварца. Избыточны в основном элементы с высокими кларками, способные давать газообразные и растворимые соединения.

Значительно шире распространен *дефицит элементов,* при котором их содержание в системе не обеспечивает реализации всех термодинамически возможных реакций. Дефицитными являются почти все редкие элементы, а также многие распространенные. Например, свободный кислород дефицитен в земных глубинах, поэтому там реализуются далеко не все реакции окисления. В подземных водах местами дефицитны $H_2S$, $CO_2$ и другие реагенты, в ультраосновной и основной магме — $SiO_2$, в пустынях — $H_2O$. Именно дефицитом реагентов объясняется малое число минералов и их редкость у элементов с низкими кларками (см. с. 51).

Практически в любой системе земной коры наблюдается дефицит реагентов, поэтому и осуществляются здесь далеко не все теоретически возможные (по качественному составу реагентов) реакции. Реализуются лишь те реакции, для которых характерно максимальное химическое сродство ($\Delta Z$). В зоне гипергенеза, где величина энтропийного фактора $T\Delta S$ мала, это часто реакции с наибольшим тепловым эффектом.

В 1941 г. автор сформулировал *принцип торможения химических реакций:* если в системе один из реагентов присутствует в количестве, недостаточном для реализации всех возможных реакций, то осуществляются лишь те из них, для которых характерно максимальное химическое сродство. Эти реакции, расходуя «на себя» дефицитные реагенты, препятствуют реализации других реакций — с меньшим сродством, а в ряде случаев и меньшим тепловым эффектом.

Для труднорастворимых соединений химическое сродство часто симбатно произведению растворимости

(*ПР*), поэтому из всех возможных реакций осаждения минералов из вод в первую очередь протекают те, для которых характерна наименьшая величина *ПР*.

Дефицитные реагенты, как правило, поступают в системы земной коры извне и общее их количество может быть весьма значительным. Однако в каждый данный момент они дефицитны, что и обеспечивает действие «принципа торможения».

Принцип торможения давно уже применяется в лабораторной практике при дробном осаждении. Например, если к раствору, содержащему равные концентрации $Cl^-$ и $I^-$, приливать по каплям $AgNO_3$ (дефицитный реагент), то сначала начнет осаждаться чистый AgI, так как растворимость его ниже (*ПР* $1 \cdot 10^{-16}$), чем у AgCl ($1 \cdot 10^{-10}$). Следовательно, осаждение AgCl будет «тормозиться» реакцией осаждения AgI (при отсутствии в растворе ионов иода сразу же стало бы осаждаться AgCl). По мере расходования ионов иода концентрация ионов $Ag^+$ в растворе будет расти, так как *ПР* AgI — величина постоянная, а затем наступит такой момент, когда вместе с AgI начнет осаждаться AgCl. Когда все ионы $I^-$ будут связаны в осадке, начнется осаждение чистого AgCl.

В природных системах, в условиях стационарного процесса, израсходование ионов может не произойти в связи с их постоянным поступлением извне, например за счет притока новых порций подземных вод. Поэтому динамическая обстановка природных систем создает более благоприятные условия для проявления принципа торможения, чем обстановка дробного осаждения в лаборатории. Дефицит реагентов определяет особенности многих процессов физико-химической миграции, их отличие от лабораторных реакций. Некоторые парагенные ассоциации элементов в рудах, вероятно, связаны с действием этого принципа.

**Ограниченность термодинамического подхода к миграции.** Термодинамические методы, несмотря на огромные возможности и тот большой вклад, который они внесли в познание физико-химической миграции, имеют все же уязвимые стороны. Например, значительная часть реакций, особенно в зоне гипергенеза, относится к числу необратимых, для которых нельзя рассчитать константу равновесия, изобарный потенциал и другие функции равновесной термодинамики. Эта и ряд других причин ограничивают возможности химической термодинамики при решении геохимических задач, заставляют обращаться к другим разделам физической химии, и, в частности, к химической кинетике.

## КИНЕТИКА И ДИНАМИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ

Химическая кинетика изучает механизм процесса, скорость реакций. Кинетические представления быстро внедряются в геохимию, оформляется особое научное направление — *кинетика и динамика геохимических процессов*.

Во многих системах земной коры состав вод, минералов определяется не равновесием (или не только им), а главным образом кинетикой процессов. Скорость химических реакций растет с температурой согласно формуле

$$v = v_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где $v$ — скорость реакции, $T$ — абсолютная температура, $R$, $v_0$ и $E$ — постоянные параметры. В простых реакциях, имеющих одну стадию, $E$ означает ту минимальную энергию (в расчете на 1 моль), которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы

реакция началась. В связи с этим $E$ называют *энергией активации*. В земной коре многие термодинамически допустимые реакции не реализуются из-за того, что не достигается энергия активации. Это одна из причин недостаточности термодинамического анализа при изучении многих процессов, одна из причин существования «термодинамически возможных», но реально не существующих процессов. Так, выходы сульфидных руд в полярных районах нередко представлены невыветрелым пиритом и другими сульфидами. В условиях кислородной атмосферы пирит и другие сульфиды термодинамически неустойчивы, но они устойчивы фактически, так как низкие температуры сильно замедляют окисление.

Из приведенной выше формулы следует, что химические реакции в жарких тропических странах протекают быстрее, чем в полярных, и летом быстрее, чем зимой. В глубинах Земли с их высокими температурами скорость реакций также должна быть выше. Конкретных данных о скоростях физико-химической миграции пока еще мало; в основном удается определить суммарный эффект физико-химической, биогенной, а иногда и механической миграции за длительное время. О скорости миграции дает представление, например, показатель ионного стока $P_u$, равный годовому стоку в тоннах с 1 км² площади бассейна реки. Для кальция в бассейне р. Онеги этот показатель равен 9,47 т/км², для магния — 3,77, хлора — 1,50 т/км² и т. д. По Г. А. Максимовичу, средняя химическая денудация поверхности суши (величина понижения земной поверхности за счет выноса растворенных веществ с поверхностным и подземным стоком) составляет 12 мкм в год, для СССР — 7 мкм. Французские ученые Ж. Обер и Н. Ленеф подсчитали, что для образования 1 м тропической сильно выщелоченной почвы необходимо 50 000 лет.

Очень медленна седиментация в центральных частях океана, где выделяются большие области со скоростью накопления осадков менее 3 мм в 1 000 лет (А. П. Лисицын). Близкие числа приводит американский геолог Мак-Келви для скорости седиментации морских нижнепалеозойских ураноносных черных сланцев США — 3—6 мм за 1 000 лет (в то же время многие морские глины формируются в сотни раз быстрее — около 500 мм за 1 000 лет).

По А. Иванову, соленосная пермская толща района Соликамска формировалась 15—17 тыс. лет. Ее мощность 300—400 м, следовательно, средняя скорость накопления около 20—30 мм в год. По подсчетам Е. Ф. Пошехонова пластовые кислородные воды окисляют углеводородный ореол одной из нефтегазовых залежей со скоростью 1 мм в год, а весь процесс окисления занял примерно 40 млн. лет.

*Динамика геохимических процессов* изучает физико-химические модели природных процессов и систем с учетом их развития. Подобные модели строятся на основе закономерностей равновесной и неравновесной термодинамики и химической кинетики. Большое значение имеет математический аппарат дифференциальных уравнений в частных производных. Наиболее детально исследованы кинетика и динамика метасоматических процессов (Д. С. Коржинский и его школа) и процессов образования ореолов рассеяния рудных месторождений (литохимических, гидрогеохимических).

В. С. Голубев и В. Н. Шарапов изучали динамику магматизма, гидротермальных процессов. Много внимания в последние годы уделяется

динамике инфильтрационного рудообразования, при котором металлы осаждаются на восстановительном геохимическом барьере. Проведены лабораторные эксперименты, моделирующие этот процесс (Л. С. Евсеева), разработана математическая модель (А. И. Германов, В. С. Голубев, Е. Ф. Пошехонов, А. А. Ярошевский и др.).

## МЕХАНИЗМ МАССОПЕРЕНОСА: ДИФФУЗИЯ И КОНВЕКЦИЯ

Физико-химическая миграция осуществляется путем диффузии, конвекции или их сочетаний (конвективная диффузия).

*Диффузия* — самопроизвольный и необратимый перенос вещества, приводящий к установлению равновесных концентраций в результате беспорядочного («теплового») движения атомов, ионов, молекул и коллоидных частиц. Под влиянием градиента концентрации возникает молекулярная диффузия, вызывающая выравнивание концентраций. Процесс ведет к уменьшению разнообразия, дифференциации и не требует затраты энергии извне, энтропия системы увеличивается. Но диффузия возможна и при воздействии внешних факторов, создающих градиенты температуры, давления, электрического потенциала. Возникает *термодиффузия, бародиффузия, электродиффузия.*

Диффузия может протекать в застойных водах, неподвижной атмосфере, магме, горных породах. Скорость диффузии растет с повышением температуры.

Диффузия не имеет большого значения на земной поверхности, где она развивается лишь в грунтах болот, илах (диагенез) и т. д. Ее роль возрастает в земных глубинах, для которых более характерен длительный застойный режим (глубокие водоносные горизонты артезианских бассейнов, поровые воды осадочных пород, некоторые магматические и гидротермальные системы). Диффузионные процессы зависят от тектонического режима; роль их возрастает в спокойные эпохи, на щитах и платформах, при прогибании и уменьшается в эпохи складчатости и тектонических поднятий.

Закон, управляющий диффузией, аналогичен закону теплопроводности, установленному Ж. Фурье: диффузионный поток $I_x$ пропорционален величине градиента концентрации $dC/dx$ (закон Фика):

$$I_x = -D\frac{dC}{dx},$$

где $D$ — коэффициент пропорциональности, $C$ — концентрация, $x$ — расстояние.

Коэффициент диффузии $D$ максимален в газах ($n \cdot 10^{-1}$ см$^2$/с), значительно меньше в водных растворах и расплавах ($n \cdot 10^{-5}$—$n \cdot 10^{-6}$ см$^2$/с) и меньше всего — в твердых телах ($n \cdot 10^{-8}$—$n \cdot 10^{-50}$ см$^2$/с). Экспериментальные данные свидетельствуют о малой скорости диффузии, поэтому многие геохимики не признают важной роли этого процесса в миграции. Некоторые ученые, напротив, отводят диффузии большую роль, особенно в масштабе геологического времени. В. А. Приклонский установил большое геологическое значение диффузионного выщелачивания солей из глинистых пород. По С. И. Смирнову, в ходе геологического времени не слишком мощные пласты соли могут быть полностью диффузионно растворены. С диффузией он связывает формирование высокоминерализованных подземных вод в глубоких частях артезианских бассейнов. По расчетам Смирнова, молекулярно-диффузионные зоны мощностью в десятки метров формируются за сотни и тысячи

лет, т. е. за короткие геологические промежутки времени. Согласно Смирнову, в осадочной оболочке происходит диффузионно-молекулярное рассоление поровых вод, в связи с чем породы теряют свои соли — «обессоливаются».

Диффузионные процессы протекают также в гидротермальных системах, для которых нередко характерны застойные условия. Д. С. Коржинским разработана теория «диффузионного метасоматоза». Диффузия здесь осуществляется в поровых растворах и распространяется на несколько метров. С нею связано формирование первичных ореолов гидротермальных месторождений (диффузионные ореолы»).

Диффузия наблюдается и в кристаллах, в которых ее скорость особенно мала, миграция осуществляется на очень небольшие, часто микроскопические расстояния. Подобная диффузия может быть связана с дефектом кристаллической решетки, наличием вакансий («пустых мест») в кристалле. Число вакансий растет с температурой и вблизи температуры плавления может достигать 1% от общего числа атомов. Возможны и другие причины диффузии в твердом теле (обмен соседних атомов, диффузия атомов и ионов очень малых размеров через «междоузлия»). Эксперименты Е. Г. Куковского показали, что при образовании слоистых силикатов (каолинита, гидрослюд и др.) в ходе выветривания и литогенеза происходит «диффузионный дрейф» катионов из раствора в твердую фазу и обратно. Н. В. Петровская установила диффузию серебра в кристаллах самородного золота. Роль подобных реакций в земной коре достаточно велика.

В целом диффузионные процессы в земной коре изучены недостаточно, их истинное значение, вероятно, больше, чем это обычно принято считать.

*Конвекцией* называется миграция массовых потоков газа или жидкости. При конвекции (в отличие от диффузии) мигрируют не только растворенные частицы (атомы, ионы, молекулы и т. д.), но и сам растворитель. Если конвекция происходит в пористой среде, она называется *фильтрацией*. Конвекция возможна также под влиянием геотермического поля и градиента концентрации.

Фильтрация осуществляется значительно быстрее диффузии, и там, где она имеет место, роль диффузии отступает на второй план или же вообще не имеет практического значения. Фильтрационные процессы особенно характерны для верхней части земной коры — зоны аэрации, зоны активного водообмена и т. д. Но они развиваются и в земных глубинах, в зонах разломов. К ним относится, например, «гелиевое и ртутное дыхание» планеты (см. с. 103—104), восходящая миграция гидротермальных растворов и многие другие процессы.

Фильтрационные явления усиливаются в эпохи тектонической активности, складчатости и горообразования. Они энергичнее в складчатых поясах и слабее на платформах и щитах. Скорость фильтрации зависит от многих геологических факторов и сильно колеблется. Наиболее быстрые подрусловые потоки грунтовых вод имеют скорость в несколько сантиметров в секунду (километры в сутки), максимальные скорости подземных вод артезианских бассейнов в сотни раз меньше ($n \cdot 10^{-2}$ см/с), а в глубоких горизонтах застойных вод — $n \cdot 10^{-4}$ см/с и менее. Все же эти величины на порядок превышают скорость диффузии в жидких средах.

При фильтрации воды взаимодействуют с вмещающими породами, в которых развиваются явления сорбции, ионного обмена, осаждения элементов на геохимических барьерах, в

том числе образование руд, метасоматическое замещение пород и т. д. *Инфильтрационный метасоматоз* распространяется в горных породах на многие километры.

## РАДИОАКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

В предыдущих разделах освещены процессы миграции, связанные с химическими свойствами элементов, т. е. с электронным строением атомов. Радиоактивность — результат превращений в атомных ядрах. В земной коре и верхней мантии радиоактивные процессы не зависят от давления, температуры, окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных и прочих параметров миграции. Они протекают с неизменной скоростью, и эта особенность позволила использовать радиоактивные элементы в качестве «геологических часов» для измерения абсолютного возраста пород и минералов.

Важная роль радиоактивных процессов выявилась уже в самом начале XX в. В. И. Вернадский в 1910 г. писал, что результаты изучения радиоактивности могут могущественным образом отразиться на общественной и государственной жизни, так как в явлениях радиоактивности наблюдаются огромные эффекты ничтожных масс.

Вернадский считал, что совокупность сведений о радиоактивных процессах в Земле должна составить содержание особой науки — *радиогеологии*. В последние десятилетия оформилась как наука *ядерная геология*, к которой помимо радиогеологии относят также изучение нерадиоактивных изотопов и другие вопросы, связанные с ядерными процессами (ядерно-физические методы поисков полезных ископаемых и т. д.).

Для геохимии особенно важны ядерно-физические методы определения элементов, которые отличаются огромной чувствительностью, позволяют проводить измерения в полевых условиях без уничтожения образца породы и т. д. Одним из ядерно-физических методов, получивших значительное распространение, является нейтронно-активационный анализ. Суть метода состоит в облучении изучаемых образцов тепловыми нейтронами в ядерных реакторах и определении искусственной радиоактивности, вызванной образованием нестабильных изотопов. Высокая чувствительность метода ($10^{-6}$—$10^{-8}$% и более) позволяет использовать его для определения содержания в породах многих редких и рассеянных элементов.

Ядерная геология тесно связана с геохимией, геофизикой и другими геологическими науками, границы между ними не определены и практически многие проблемы ядерной геологии разрабатываются в рамках геохимии. Ниже рассмотрены геохимические аспекты радиоактивности земной коры.

**Естественные радиоактивные элементы *(ЕРЭ)* в земной коре.** Из 17 известных долгоживущих радиоактивных изотопов наиболее велико геохимическое значение $^{238}U$, $^{235}U$, $^{232}Th$, $^{40}K$ (рис. 28).

Радиоактивный распад осуществляется в результате трех типов превращения атомных ядер. При α-распаде из ядра вылетает α-частица, т. е. ядро атома гелия, и образуется ядро элемента, имеющего порядковый номер на две единицы меньше исходного. Потеря ядром α-частицы приводит к уменьшению атомной массы на четыре единицы:

$$^{238}_{92}U \xrightarrow{\text{α-распад}} {}^{234}_{90}Th.$$

Характерен α-распад и для других элементов: в результате α-распада

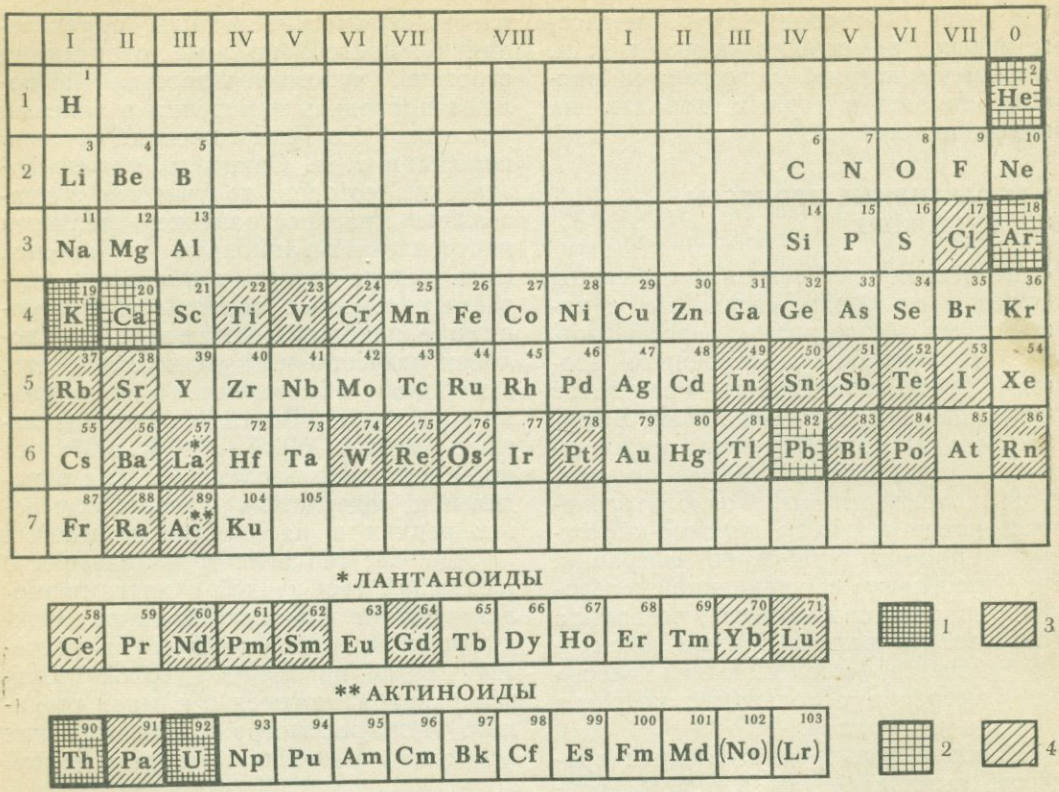



Рис. 28. Естественные долгоживущие радиоактивные элементы (ЕРЕ) и стабильные продукты их распада:

*1* — главные ЕРЕ литосферы, *2* — стабильные продукты их распада, *3* — второстепенные ЕРЕ литосферы, *4* — стабильные продукты их распада

радий ($^{226}_{88}$Ra) превращается в радон ($^{222}_{86}$Rn), висмут ($^{209}_{83}$Bi) в таллий ($^{205}_{81}$Tl) и т. д. Скорости этих процессов весьма различны: для $^{238}_{92}$U период полураспада составляет $4{,}5 \cdot 10^9$ лет, для Ra — 1600 лет, а для Bi — $2{,}7 \times \times 10^{17}$ лет.

При β-*распаде* выделяется электрон и образуется ядро атома с порядковым номером на единицу больше, чем исходное, но с той же относительной атомной массой. Например:

$$^{87}_{37}\mathrm{Rb} \xrightarrow{\beta\text{-распад}} {}^{87}_{38}\mathrm{Sr} \qquad (T1/2 = 6 \cdot 10^{10} \text{ лет}).$$

При *К-захвате* ядро захватывает орбитальный электрон. В результате образуются ядра с порядковым номером на единицу меньше исходного (но с той же относительной атомной массой). Подобный тип превращения наблюдается у части ядер радиоактивного изотопа калия:

$$^{40}_{19}\mathrm{K} \xrightarrow{K\text{-захват}} {}^{40}_{18}\mathrm{Ar}$$

Характерен *К*-захват также для одного из изотопов лантана ($^{40}_{57}$La), теллура ($^{123}_{52}$Te). Радиоактивные процессы *К*-захвата протекают медлен-

но, периоды полураспада измеряются миллиардами ($^{40}_{19}$K), сотнями миллиардов ($^{138}_{57}$La) лет (еще больше у $^{123}_{57}$Te — $1{,}2 \cdot 10^{13}$ лет).

Самый распространенный в земной коре радиоактивный изотоп — $^{87}_{37}$Rb. Его кларк $4{,}16 \cdot 10^{-3}$%. Далее следуют $^{232}_{90}$Th ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$%), $^{40}_{19}$K ($3 \cdot 10^{-4}$%) и $^{238}_{92}$U ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$%). Некоторые радиоактивные изотопы содержатся в земной коре в ничтожных количествах ($^{123}_{52}$Te—$1 \cdot 10^{-9}$%). За 4,5 млрд. лет (возраст Земли) количество радиоактивных изотопов сильно сократилось — $^{40}_{19}$K в 12 раз, $^{235}_{92}$U в 30 раз и т. д.

При радиоактивном распаде урана и тория последовательно образуются промежуточные продукты — различные радиоактивные изотопы, а также конечный продукт — стабильный изотоп. В земной коре известно три «ряда распада», начальными членами которых являются $^{238}_{92}$U (ряд урана), $^{232}_{60}$Th (ряд тория) и $^{235}_{92}$U (ряд актиноурана).

Конечными продуктами всех трех рядов являются нерадиоактивные изотопы свинца ($^{206}$Pb, $^{207}$Pb, $^{208}$Pb) и гелия ($^{4}_{2}$He) [1]. Промежуточные продукты очень разнообразны. Так, при распаде $^{238}_{92}$U образуются радиоактивные изотопы протактиния, тория, радия, радона, астата, висмута и т. д.

Открытие трансуранов позволило предположить, что ряды урана и актиноурана имели «вымерших родоначальников» с малым периодом полураспада. Так, у $^{238}_{92}$U вымершим родоначальником был эйнштейний-254:

$$^{254}_{99}\mathrm{Es} \xrightarrow{\beta} {}^{254}_{100}\mathrm{Fm} \xrightarrow{\alpha} {}^{250}_{98}\mathrm{Cf} \xrightarrow{\alpha} {}^{246}_{96}\mathrm{Cm} \xrightarrow{\alpha} {}^{242}_{94}\mathrm{Pu} \xrightarrow{\alpha} {}^{238}_{92}\mathrm{U}$$

**Вторичные радиоизотопы в атмосфере.** В результате взаимодействия космических лучей с газами атмосферы возникают нейтроны, которые участвуют в ядерных реакциях. Так, взаимодействие нейтронов ($n$) с азотом приводит к образованию ядер углерода и радиоактивного изотопа водорода — трития ($^3$H или T):

$$^{14}\mathrm{N} + n \rightarrow {}^{12}\mathrm{C} + {}^{3}\mathrm{H}$$

Тритий претерпевает β-распад и превращается в изотоп гелия с массовым числом 3($^3$He). За 12,262 лет распадается половина атомов трития. Но в атмосфере непрерывно протекают ядерные реакции синтеза трития. Интенсивность этих реакций мала, и содержание трития на Земле ничтожно: его атомный кларк в атмосфере близок к $4 \cdot 10^{-15}$%. Меньше трития в атмосферных осадках ($3 \cdot 10^{-18}$%) и в сотни раз меньше в глубинах океана.

Казалось бы, при столь ничтожных кларках тритий не представляет какого-либо практического интереса. Однако он оказался превосходным определителем скорости природных процессов. Изучая содержание трития в природных водах, можно установить скорость проникновения атмосферных осадков в земные недра. С помощью трития выяснилось, например, что в одном из туннелей США возраст горячих вод около 9 месяцев, что поверхностные воды океана быстро проникают на большие глубины. Природные воды, «меченные» тритием, позволяют решать и другие проблемы гидрогеологии, геофизики и гидрологии.

[1] Возможно, что на Земле существовал ряд нептуния, родоначальником которого служил $^{237}_{93}$Np с периодом полураспада $2{,}25 \cdot 10^6$ лет. Промежуточные радиоактивные члены этого ряда получены искусственно. Конечным членом является стабильный изотоп висмута — $^{210}_{23}$Bi. Полагают, что значительная часть природного висмута — продукт распада исчезнувшего нептуния.

Под влиянием космических лучей азот атмосферы может превращаться не только в тритий, но и в радиоактивный изотоп углерода $^{14}C$. В этом случае в ядерной реакции участвуют и нейтроны и протоны:

$$^{14}N(n, p)\rightarrow{}^{14}C$$

Содержание радиоактивного углерода в атмосфере больше, чем трития, но все-таки ничтожно — около $2\cdot10^{-10}\%$ (а нерадиоактивного углерода, входящего в состав $CO_2$,— $8\cdot10^{-3}\%$, т. е. в 40 миллионов раз больше!).

Под влиянием космических лучей в атмосфере протекают и другие ядерные реакции. Больше всего образуется радиобериллия ($^{10}Be$) с периодом полураспада 2,7 млн. лет. Общее количество его составляет 430 т. Значительно меньше масса радионатрия ($^{22}Na$), радиоалюминия ($^{26}Al$), радиохлора ($^{36}Cl$) и других радиоактивных изотопов.

**Радиационно-химические явления.** Продукты радиоактивного распада атомных ядер ($\alpha$, $\beta$, $\gamma$) являются носителями энергии, за счет которой осуществляются различные химические превращения. Многие из реакций без участия радиоактивных веществ не протекают. Важнейшая из них — *радиолиз воды*, т. е. разложение ее на водород и кислород под влиянием радиации. Продуктами радиолиза являются также перекись водорода, атомарный водород, ион гидроксония ($H_3O^+$), гидроксила. Таким образом, в результате радиолиза возникает резко неравновесная обстановка с сильными окислителями и восстановителями. Расчеты И. Ф. Вовка показали, что для образования заметных количеств продуктов радиолиза воды в обычных водоносных горизонтах необходимы сотни тысяч и миллионы лет, а на участках месторождений радиоактивных руд — сотни и тысячи лет. Кислород, выделяющийся при радиолизе, окисляет железо ($Fe^{2+}\longrightarrow Fe^{3+}$). С этим процессом связывают гематитизацию пород на урановых месторождениях. Эти же явления благоприятствуют окислению нефти. Выделяющийся водород (особенно в атомарной форме) может быть мощным фактором восстановления.

Полагают, что под влиянием радиации в подземных водах образуются атомарные хлор, бром и иод; растворенный в воде азот дает нитриты, нитраты, аммиак; в залежах калийных солей накапливается свободный водород и т. д. Метан под воздействием $\alpha$-излучения полимеризуется с образованием сложных углеводородов. Радиохимические реакции привлекались для объяснения генезиса нефти, однако, по современным данным, количественный эффект их не может объяснить образование нефтяных залежей.

Эксперименты показали также, что в результате радиолиза бензол превращается в фенол, в газовых залежах образуются двуокись и окись углерода, формальдегид, синильная кислота и другие соединения. По Вовку, главным продуктом радиолитического расщепления органического вещества в земных глубинах являются углекислый газ и метан. По его расчетам таким путем преобразовано 5% органических веществ в палеозойских отложениях Днепровско-Донецкой впадины.

Радиационно-химические явления наблюдаются и во многих минералах. Так, в слюдах, роговых обманках, флюорите и в других минералах $\alpha$-частицы, продуцируемые микровключениями радиоактивных минералов, приводят к образованию так называемых плеохроичных ореолов — колец сплошного потемнения. Причина потемнения полностью не выяснена. Предполагают, что радиолиз кон-

ституционной воды приводит к окислению закисного железа, вероятны и другие реакции.

С радиационным воздействием (главным образом α-излучением урана и тория) связывают и *метамиктные изменения минералов,* т. е. частичную потерю ими кристаллической структуры. Метамиктное состояние наблюдается у циркона, торита, браннерита и других радиоактивных минералов.

При спонтанном делении ядер $^{238}U_{92}$ образуются осколки, обладающие большой массой и кинетической энергией ($^{140}Ba_{56}$, $^{130}Xe_{54}$ и др.). Пути их следования в виде тонких и длинных каналов (целые нанометры) — так называемых *треков*, могут наблюдаться под микроскопом при условии предварительного травления поверхности минерала различными реактивами. *Метод треков* позволяет выявлять пространственное распределение атомов урана в минералах и его содержание. При облучении образца минерала тепловыми нейтронами в ядерном реакторе происходит индуцированное деление ядер $^{238}U_{92}$, осколки которого также оставляют треки в самом минерале или же в специальном твердом детекторе, накладываемом на поверхность облученного минерала (пластинки слюды, стекла, лавсана и т. д.). Треки выявляются с помощью микрорадиографии. Методика изучения треков осколков, полученных при индуцированном делении ядер, разработана и для определения содержания микроколичеств бериллия (чувствительность $2{,}6 \cdot 10^{-12}$ г) и выявления пространственного распределения этого металла. Треки образуются также за счет тяжелых частиц космических лучей, они обнаружены, например, в минералах метеоритов.

**Абсолютная геохронология.** Еще в 1902 г. П. Кюри высказал мысль о возможности использования радиоактивности для определения геологического возраста, а в 1907 г. Б. Болтвуд в Канаде определил возраст радиоактивных минералов по содержанию в них радиогенного свинца (*свинцовый метод*). Были получены числа более 1 млрд. лет, резко контрастировавшие с имеющимися представлениями о максимальном возрасте геологических процессов около 100 млн. лет. Ученик Вернадского К. А. Ненадкевич на основе свинцового метода в 1926 г. определил возраст уранинитов из пегматитов Карелии (1600 млн. лет). Свинцовый метод в настоящее время достиг большого совершенства, на его основе определен возраст Земли как планеты и лунных пород (около 4,6—4,7 млрд. лет), возраст земной коры, многих месторождений и т. д.

На явлении *K*-захвата основан *калий-аргоновый метод* определения абсолютного возраста ($^{40}_{19}K \rightarrow {}^{40}_{18}Ar$). Он разработан в СССР Э. Герлингом, получил широкое распространение, основан на определении в слюдах и других минералах калия аргона-40 — продукта радиоактивного распада $^{40}K$.

*Рубидий-стронциевый метод* ($^{87}Rb \rightarrow {}^{87}Sr$) применяется для определения возраста наиболее древних земных пород, метеоритов, лунных пород (по отношению в минералах $^{87}Sr : {}^{87}Rb$.)

При датировании наиболее молодых событий важное значение приобрел *радиоуглеродный метод.* Напомним, что в результате ядерных реакций в атмосфере образуется радиоактивный изотоп углерода $^{14}C$ с периодом полураспада 5600 лет. $^{14}C$ при фотосинтезе попадает в растения, а затем после их смерти в гумус почв, торф, древесину. Постепенно его содержание в них уменьшается, пока за 70 000 лет не исчезнет полностью. Поэтому, определив содержание $^{14}C$ в ископаемой древесине, в археологических или исторических памятниках,

гумусе почв, можно установить их возраст (если он не старше 70 000 лет). С помощью радиоуглеродного метода было доказано, что еще 11 200 лет назад ледник покрывал поверхность Эстонии и т. д.

Меньшее значение имеют пока *кальциевый, иониевый, рениево-осмиевый* и другие методы определения абсолютного возраста.

В результате геохронологических исследований разработана абсолютная шкала геологического времени, стало возможным решать ранее недоступные задачи — определять возраст рудных жил и вмещающих пород, сравнивать по абсолютному возрасту массивы гранитоидов и других изверженных пород, сопоставлять возраст складчатости разных районов, расчленять немые толщи докембрия и т. д.

Хотя принципы абсолютной геохронологии основаны на твердо установленных физических законах, получаемые данные часто нуждаются в дополнительной проверке и обосновании. Это связано с миграцией продуктов радиоактивного распада и другими причинами. Особенно важно корректировать полученные числа абсолютного датирования с геологическими данными.

**Радиоактивность и энергетика Земли.** При полном распаде 1 г радия (до свинца) выделяется такое же количество тепла, как и при сгорании 500 кг угля. На этом основании возникла гипотеза о важной роли радиогенного тепла в энергетике земной коры. В начале XX в. Р. Стретт, Д. Джоли и другие ученые предположили, что радиогенное тепло является главным источником тепловой энергии земных глубин, и тем самым отвергли господствовавшие более 100 лет представления об остаточном тепле ранее раскаленной Земли. Эти идеи были глубоко прогрессивными и позволили в основу расчета теплового режима Земли положить реальные данные — данные о тепле, выделяющемся при радиоактивном распаде.

Основным источником радиогенного тепла служат $^{235}U$, $^{238}U$, $^{40}K$, $^{232}Th$. Зная содержание этих изотопов в различных горных породах, можно подсчитать интенсивность потока радиогенного тепла из гранитного и базальтового слоев земной коры и из мантии. Однако все попытки объяснить глубинное тепло Земли только на основе представлений о радиогенном источнике не дали положительных результатов, так как имеются и другие источники тепловой энергии, как, например, гравитационная энергия, энергия фазовых переходов минералов и т. д. Точный количественный учет их роли в тепловом балансе Земли пока невозможен. Имеются предположения и о важной роли солнечной энергии в глубинных процессах (гипотеза «геохимических аккумуляторов», см. с. 393). Современное состояние знаний только позволяет утверждать, что *радиогенное тепло является важным, но не единственным источником внутренней энергии Земли.*

Определеннее решается вопрос об изменении потока радиогенного тепла во времени. В архее радиогенного тепла выделялось намного больше, чем в современную эпоху, так как $^{235}U$, $^{40}K$ и других радиоактивных элементов тогда было значительно больше.

## ГЛАВА 7
## МИГРАЦИЯ ГАЗОВ

### ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ГАЗОВ

В земной коре газы встречаются в трех основных формах: свободные газы (в надземной и подземной атмосфере), газы, растворенные в расплавах, водах и нефти, и газы, адсорбированные и окклюдированные гор-

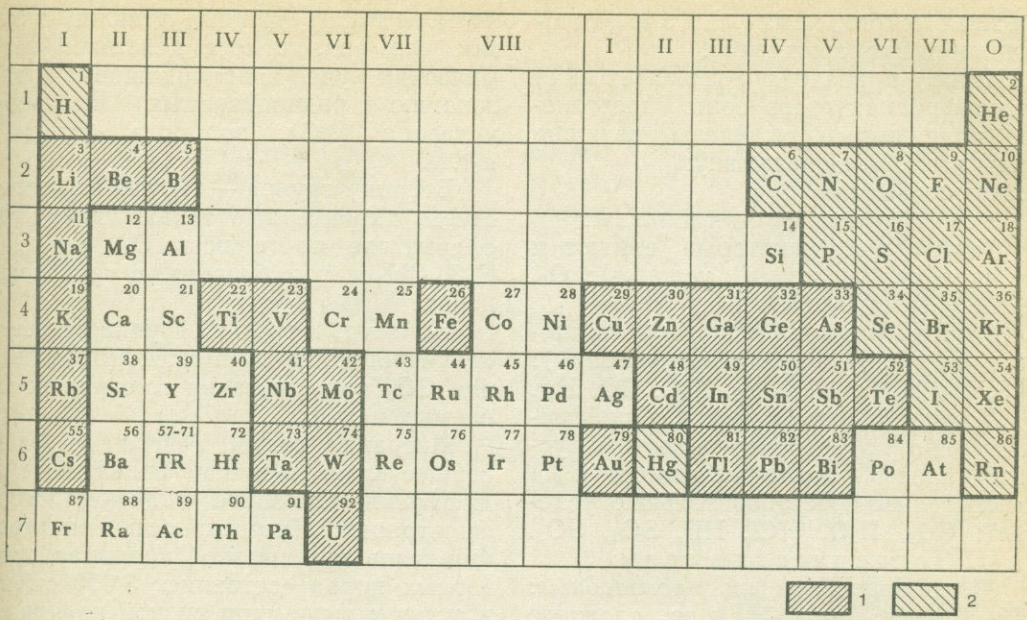



Рис. 29. Химические элементы, для которых в земной коре характерны газообразные соединения:

*1* — только в глубоких частях земной коры (гидротермальных, метаморфических и магматических системах), *2* — во всех системах земной коры (биосфере, гидротермальных, метаморфических и магматических системах)

ными породами. По В. А. Соколову, общее количество газов в верхней части земной коры составляет $8{,}38 \cdot 10^{15}$ т. Если массу литосферы до глубины 16 км принять равной $1{,}9 \cdot 10^{19}$ т, а гидросферы $1{,}4 \cdot 10^{18}$ т, то газы составят лишь 0,044% от массы литосферы и 0,6% от гидросферы. Однако роль газов не пропорциональна их массе. Решающее значение имеет их высокая подвижность. Они мигрируют интенсивнее, чем вещества в твердом и жидком состоянии.

В биосфере газообразные соединения образуют преимущественно элементы правой части периодической системы Д. И. Менделеева, т. е. типичные неметаллы. В гидротермальных и магматических системах в газообразной форме мигрируют кремний, олово, свинец, германий, щелочные металлы и другие элементы (рис. 29).

Роль газов в земной коре зависит от кларков и химической активности элементов. Активные элементы с высокими кларками образуют ведущие газы, к которым в первую очередь относятся свободный $O_2$, $CO_2$, водяной пар ($H_2O$), $H_2S$ и $H_2$. Растворяясь в водах, они определяют условия миграции многих элементов, становятся «геохимическими диктаторами». Поэтому состав ведущих газов положен в основу классификации и наименования важнейших геохимических обстановок (окислительная обстановка, сероводородная обстановка и т. д.). Большинство газов в силу своей химической инертности ($N_2$, Ar) или низкого содержания ($I_2$, $H_2Se$ и т. д.) не относятся к ведущим.

В 1937 г. В. В. Белоусов предложил генетическую классификацию газов. Он выделил газы воздушного,

биохимического, химического и радиоактивного происхождения.

Ниже приведена геохимическая классификация газов зоны гипергенеза (полужирным выделены ведущие газы) по А. И. Перельману:

**А. Активные газы.**

I. Неорганические газы.

*Окислители* (некоторые влияют и на щелочно-кислотные условия): **$O_2$**, $O_3$, $NO_2$, $I_2$, $H_2O_2$, NO.

*Восстановители* (некоторые влияют и на щелочно-кислотные условия): **$H_2S$**, **$H_2$**, $H_2Se$, $NH_3$, $N_2$, $N_2O$, CO, Hg.

*Полярные газы*, влияющие преимущественно на щелочно-кислотные условия среды (некоторые влияют и на окислительно-восстановительные условия): **$CO_2$**, **$H_2O$**, HCl, HF, $SO_2$, $SO_3$.

II. Органические газы:

*Углеводороды и их производные:* **$CH_4$**, $C_2H_6$, $C_4H_{10}$, $C_2H_4$ и др., сложные летучие органические соединения, выделяемые микроорганизмами, растениями и животными (в том числе элементорганические соединения).

**Б. Пассивные газы (инертные)**: Ar, He, Ne, Kr, Xe, Rn.

Для магматических и гидротермальных систем необходима особая классификация, так как при высоких температурах увеличивается число газообразных соединений, $CO_2$, $H_2O$ являются окислителями и т. д.

**Образование газов.** На основе принципов, изложенных в главе 1, выделяются три основные группы процессов, в результате которых образуются газы. К первой группе относятся физико-химические процессы, включающие огромное число реакций, в ходе которых образуются $CO_2$, водяной пар, $H_2S$ и другие газы. Эти процессы господствуют в глубоких частях земной коры, но широко распространены и в биосфере. К этой же группе относятся и ядерные процессы — радиоактивный распад, генерирующий аргон, гелий, радон, радиолиз воды, а также ядерные реакции в атмосфере, связанные с действием космических лучей и приводящие к образованию радиоактивных изотопов углерода ($^{14}C$), водорода (тритий) и т. д.

Вторая группа — биогенные процессы, характерные только для биосферы, где почти весь $O_2$, $CO_2$, $N_2$, $H_2S$, $CH_4$ и т. д. биогенного происхождения.

Наконец, к третьей группе относятся техногенные процессы, (образование $CO_2$ при сжигании горючих ископаемых и др.).

**Миграция газов.** Миграция газов осуществляется путем фильтрации и диффузии. Основное значение имеет фильтрация. Интенсивность фильтрации газов при высокой проницаемости горных пород составляет 3 000 $см^3/м^2$ в сутки и выше, при низкой проницаемости — 3 000—30. Скорость диффузии газов через воду составляет 0,6 $см^3/м^2$ в сутки, а через насыщенные водой горные породы 0,01—0,1 $см^3/м^2$.

Скорость фильтрации в основном определяется проницаемостью пород, которая колеблется в сотни тысяч раз. Огромное влияние оказывает трещиноватость, особенно тектонические нарушения. Они резко увеличивают фильтрацию, которая в основном происходит по трещинам.

Роль диффузии в газовой миграции невелика, хотя за геологическое время, по мнению некоторых исследователей, газы могли диффундировать на многие километры.

В земной коре наблюдаются диффузия одного газа в другом, диффузия газов в воде или нефти, диффузия газов в породе. В первом случае коэффициент диффузии $D$ колеблется от 0,08 до 0,23 $см^2/с$ (максимум для водорода в гелии — 0,7). При диффузии газов в воде $D$ колеблется от 1,3 до $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ $см^2/с$, т. е. диффузия резко замедляется. Диффузия через породы

в 10—100 раз медленнее, чем в воде, $D$ понижается до $10^{-9}$ см$^2$/с.

## НАДЗЕМНАЯ АТМОСФЕРА

Надземная атмосфера простирается на расстояние свыше 1 000 км. Она постепенно переходит в космическое пространство. Масса атмосферы $5{,}15 \cdot 10^{15}$ т, что составляет сотые доли процента от массы земной коры.

Постоянный приток солнечной энергии определяет сложные процессы миграции в атмосфере, ее исключительную динамичность и неравновесность. По термодинамическим условиям атмосфера расчленяется на ряд оболочек (рис. 30). Около 80% газов сосредоточено в тропосфере, которая на экваторе простирается до 16, а над полюсами до 8 км. На уровне моря сухой воздух (за вычетом паров воды) содержит 78,09% азота и 20,95 объемных процента кислорода, т. е. земная атмосфера имеет *азотно-кислородный состав*, и этим она сильно отличается от атмосфер других планет. Третий главный компонент тропосферы — аргон (0,93%). В тропосфере также содержится водяной пар (0,021 — 4%), углекислый газ (0,03%). Значительно меньше окислов азота, аммиака, озона, водорода, метана, гелия, неона, криптона, ксенона, радона, паров ртути, йода и т. д. Содержание радона равно $10^{-21}$, метана $2 \cdot 10^{-4}$, водорода — $5 \cdot 10^{-5}$, неона — $1{,}8 \cdot 10^{-3}$, гелия — $5{,}2 \cdot 10^{-4}$ объемных процента и т. д. Для тропосферы характерны также частицы коллоидных размеров (аэрозоль).

В формировании микрокомпонентного состава приземного слоя воздуха большую роль играют почва и надземный растительный покров. Микроорганизмы почвы, растения и животные выделяют в приземную и почвенную атмосферу разнообразные летучие органические соединения, среди которых установлены как сравнительно простые по составу (метан, этилен и др.), так и весьма сложные, вплоть до элементорганических соединений. Среди них известны летучие витамины, гормоны, фитонциды, канцерогены и т. д., создающие специфические ароматы лесов, степей, лугов, дурманящие запахи болот. Эта группа газов биосферы изучена еще недостаточно.

На состав атмосферы оказывает влияние вулканизм, поставляющий большие количества $H_2O$ и $CO_2$, а также $H_2$, CO, $N_2$, $SO_2$, $Cl_2$, $H_2S$, HCl, $B(OH)_3$, $NH_3$, $CH_4$ и другие газы. В течение года действующие вулканы выделяют в атмосферу миллионы тонн HF и HCl. В таких районах идут «кислые дожди» с pH 2,4—2,5 и минерализацией до 250 мг/л.

Радиоактивные излучения, космические лучи частично ионизируют тропосферу, в результате образуются положительно и отрицательно заряженные частицы (группы молекул) размером около $10^{-7}$ см. Это так называемые *легкие аэроионы*. Взвешенные частицы воды и пыли размером около $10^{-5}$ см также могут нести электрические заряды; это *тяжелые аэроионы*. Их обычно значительно больше, чем легких ионов ($n \cdot 10^2 — n \cdot 10^5$ в 1 см$^3$ против $n \cdot 10 — n \cdot 10^3$ для легких ионов).

Ионизация воздуха не безразлична для здоровья человека. Легкие отрицательно заряженные ионы полезны. Этим частично объясняется благотворное влияние пребывания на морском берегу, у водопадов, фонтанов, на берегах бурных горных рек, где образуется много легких отрицательных аэроионов. Высокое содержание положительно заряженных легких ионов вредно для здоровья.

Происхождение тропосферы (а частично и более высоких слоев атмосферы) обязано биогенной миграции, на чем мы остановимся позже (см.

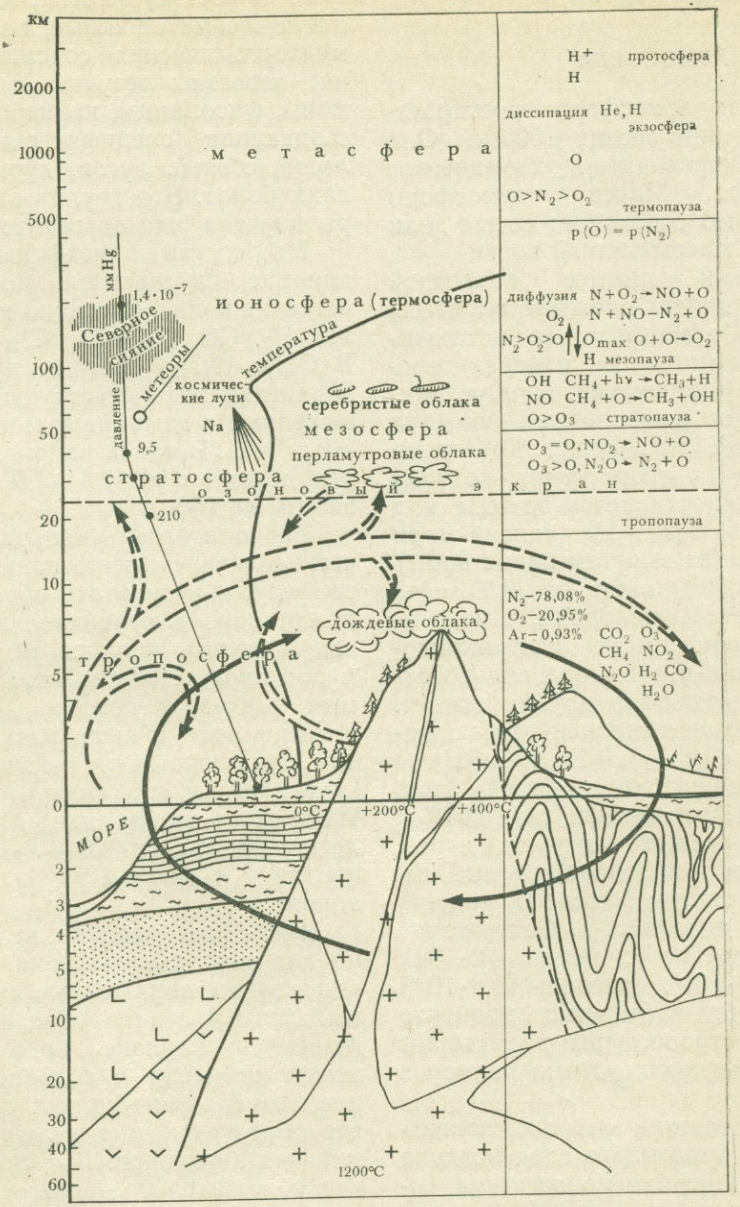



Рис. 30. Строение атмосферы. Стрелками показан круговорот воды

часть IV). Тропосфера — биокосная система, часть биосферы. Однако ведущую роль в тропосфере играют физико-химическая и механическая миграции, особенно круговорот воды и движение воздушных масс.

В стратосфере сосредоточено около 20‰ массы атмосферы, а в более высоких слоях не более 0,5%. В верхних слоях атмосферы плотность газов крайне мала и на высоте 250 км составляет лишь $4 \cdot 10^{-13}$ г/см³. Частицы здесь движутся с большой скоростью и температура среды местами превышает 100°С (250° на высоте 160 км) [1].

Важным компонентом стратосферы и мезосферы является озон $O_3$. Он образуется в результате фотохимических реакций ($O_2 + O \rightarrow O_3$), которые наиболее интенсивно протекают на высотах около 30 км. Общая масса озона невелика и при нормальном давлении ($10^5$ Па) составила бы слой мощностью лишь 1,7—4,0 мм. Но и такое количество озона задерживает коротковолновую радиацию Солнца, губительную для жизни. Поэтому жизнь на земной поверхности стала развиваться только после образования *озонового экрана.*

В верхних слоях атмосферы под влиянием электромагнитного (особенно рентгеновского) и корпускулярного излучения Солнца происходит диссоциация молекул газов с образованием свободных атомов. Так, выше 150 км преобладает свободный кислород, а выше 300 км полностью диссоциирован азот. На высотах 100—400 км газы энергично ионизируются, в связи с чем этот слой получил наименование *ионосферы.* В ионосфере протекают и различные ядерные реакции, в том числе образование трития и радиоактивного углерода.

На больших высотах был обнаружен также натрий. Самые высокие слои атмосферы состоят из гелия и водорода, которые медленно диссипируют (улетучиваются) в космическое пространство.

## ГАЗЫ ПОДЗЕМНОЙ АТМОСФЕРЫ И ГИДРОСФЕРЫ

**Растворимость газов в воде и нефти, газовые растворы.** Большинство газов плохо растворяется в воде (десятки кубических сантиметров) в стандартных условиях; хорошо растворяются полярные газы — $CO_2$, $H_2S$, $NH_3$, HCl, HF (сотни, тысячи, десятки тысяч и более кубических сантиметров на литр).

С увеличением температуры растворимость большинства газов понижается, а с увеличением давления растет. Влияние давления существеннее, поэтому на глубине 2—3 км подземные воды содержат значительно больше газов, чем на земной поверхности. Так, в водах океанов и морей лишь около 13 см³/л азота и 3 см³/л кислорода. Даже в донной воде при сравнительно высоком давлении установлено лишь 15 см³/л $CO_2$ (иногда приводят цифру 50 см³/л). В подземных водах в среднем на глубине 1—4 км содержится 500 см³/л газов. По А. А. Карцеву, в подземных водах Волго-Уральской области, Предкавказья, Западной Сибири растворено до 1 000—1 500 см³/л газов (главным образом метана).

Углеводородные газы лучше растворяются в нефти, чем в воде. Однако в связи с неизмеримо большим масштабом водной миграции с подземными водами мигрирует значительно больше углеводородов, чем с нефтью. Все же миграция газов с нефтью имеет важное геохимическое значение: в местах повышения давления углеводородные газы растворяются в нефти,

[1] Однако понятие «температура 250°С» не отвечает обычным представлениям, так как ничтожное количество движущихся частиц не создает ощущения тепла.

а в местах понижения выделяются из нее.

При растворении газообразных, жидких и твердых веществ в газах образуются *газовые растворы*. Особенно значительно образование газовых растворов при высоких давлениях, когда плотность газов становится сравнимой с плотностью жидкости. В сжатых газах механизм растворения принципиально не отличается от растворения в жидкости, здесь также имеет место взаимодействие с молекулами растворителя. При давлениях и температурах, превышающих критические, водяной пар растворяет значительные количества солей, в том числе соединений Zn, W, Cu, Mo и других рудных элементов.

На больших глубинах в углеводородных газах растворяется много нефти, возникают газоконденсатные залежи. При миграции такого газа к поверхности в результате понижения давления из него выделяются жидкие углеводороды.

**Сорбция газов и паров.** Все горные породы содержат сорбированный газ, количество которого в 1 кг осадочных пород обычно колеблется от десятых долей до нескольких кубических сантиметров (главным образом $CO_2$, $N_2$, $CH_4$). Сорбция зависит от природы сорбента, давления и температуры. Максимальной сорбционной емкостью обладают каменные угли — при нормальном давлении до $n \cdot 10^3$ см$^3$/кг, а при давлении $5 \cdot 10^6$ Па на порядок выше. Другие осадочные породы сорбируют не более 600 см$^3$/кг, причем глины сорбируют больше, чем пески и известняки. Органическое вещество увеличивает сорбционную емкость осадочных пород. У изверженных и метаморфических пород сорбционная емкость меньше, чем у осадочных (например, у уртитов Хибин — 515 см$^3$/кг).

Сорбция газов растет с их молекулярной массой: у пропана ($C_3H_8$) она в 10 раз больше, чем у метана ($CH_4$). С увеличением давления сорбция растет в соответствии с уравнением изотермы адсорбции Лангмюра:

$$\frac{X}{m} = \frac{a \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P},$$

где $X$ — валовое количество газа, сорбированное $m$ граммами горной породы, $P$ — давление газа, $a$ и $b$ — константы.

С ростом температуры сорбция уменьшается, однако влияние давления более существенно, и в глубоких зонах интенсивность сорбции увеличивается.

Газ, содержащийся в закрытых порах и кристаллической решетке минералов, называется *окклюдированным*. Его извлекают с помощью тонкого измельчения пород и вакуумной откачки.

В осадочных породах, по В. А. Соколову, содержится $2{,}14 \cdot 10^{14}$ т газов, среди которых преобладает метан (39%). Далее следуют $CO_2$ (27,4), азот (26), тяжелые углеводороды (6,4), водород (0,2%) и $H_2S + SO_2$ (0,3%). В магматических породах гранитного слоя заключено $1 \cdot 10^{15}$ т газов, главным образом $CO_2$ (83,8%). На втором месте стоит азот (11%), далее идут водород (3%), $H_2S + SO_2$ (2%) и $CH_4$ (0,2%).

**Миграция газов в различные геологические эпохи.** В эпохи прогибания осадочных толщ в геосинклинальных зонах, передовых прогибах, синеклизах платформ в связи с ростом давления свободные газы растворялись в воде и нефти. Застойные явления в подземных водах усиливались, возрастала роль диффузии и уменьшалась роль фильтрации.

Органические вещества осадочных пород, погружаясь на глубины 3—7 км, подвергались воздействию сильного давления и высокой температуры

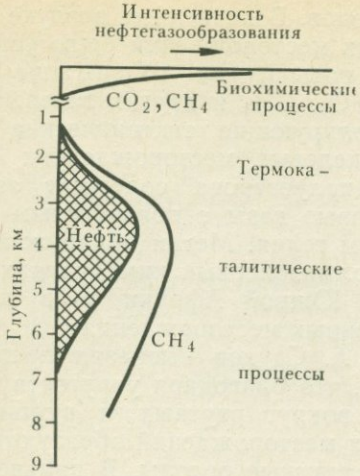



Рис. 31. Общая схема вертикальной зональности образования углеводородов в осадочных породах (по В. А. Соколову)

(до 250°С). В этих условиях развивались термокаталитические процессы, генерировавшие жидкие и газообразные углеводороды (рис. 31). По мнению некоторых авторов, образование углеводородов начиналось уже при диагенезе осадков. В дальнейшем углеводороды мигрировали и накапливались в антиклиналях и других структурных ловушках, образуя залежи газа и нефти.

В эпохи поднятий, особенно в складчатых областях, с ростом трещиноватости, тектоническими подвижками, с формированием и подновлением разломов резко возрастало значение фильтрации газов, роль диффузии становилась второстепенной. При поднятиях в связи с уменьшением давления усиливалось выделение свободного газа из подземных вод и нефти, а также выделение жидких и твердых веществ из газовых растворов. С рифтогенезом связана миграция глубинных газов к земной поверхности. Следовательно, *эпохи горообразования, вулканизма, тектонических поднятий, рифтогенеза — это эпохи энергичной дегазации земных недр.*

В ходе геологического развития Земли происходило разрастание платформ и, следовательно, ослабление газовой миграции. При этом менялся и качественный состав газов — возрастала роль углеводородов, $O_2$, $H_2S$ и уменьшалось значение $CO_2$, HCl и HF.

**Газы месторождений полезных ископаемых и атмохимические методы поисков.** Подземная атмосфера месторождений полезных ископаемых наиболее изучена на месторождениях нефти и газа, где для нее характерно повышенное содержание метана ($CH_4$), этана ($C_2H_6$), пропана ($C_3H_8$) и бутана ($C_4H_{10}$). Последние три газа относят к тяжелым углеводородам и обозначаются символом $C_2$—$C_4$.

В рудных месторождениях преобладают $CO_2$, $H_2$, $CH_4$ и тяжелые углеводороды, $N_2$, в подчиненном количестве встречаются $H_2S$, инертные газы, пары ртути и др. Часть газов образовалась одновременно с формированием месторождения, а часть в процессе разрушения месторождений или в результате миграции из вмещающих пород и атмосферы.

Высокая миграционная способность газов определяет их фильтрацию и диффузию далеко за пределы залежей и рудных тел. В результате вокруг месторождений образуются газовые ореолы, размеры которых по вертикали достигают нескольких тысяч метров, т. е. значительно превышают литохимические и гидрогеохимические ореолы. Известны как первичные, так и вторичные газовые ореолы, на обнаружении которых основаны атмохимические (газовые) методы поисков полезных ископаемых.

В начале 30-х годов В. А. Соколов установил, что почвенный воздух над нефтяными и газовыми залежами обогащен метаном и тяжелыми углеводородами, следовательно, они являются

прямыми геохимическими признаками этих залежей. В дальнейшем была разработана методика газовой съемки, основанная на определении свободного растворенного и сорбированного газа. Объектом исследования служат как почвы, так и более глубокие горизонты земной коры (глубинная газовая съемка, газовый каротаж по буровому раствору, керну, шламу). Использование хроматографов с пламенно-ионизационным детектором позволило довести чувствительность анализа до $10^{-6}\%$.

Поверхностная газовая съемка с отбором проб до глубины 50 м обнаруживает газовые и нефтяные залежи, залегающие на глубине 1—3 км, причем, по В. А. Соколову, прогнозы подтверждаются в 70‰ случаев (по данным анализа 150 поисковых площадей). Газовая съемка кроме СССР применяется также в Польше, Венгрии, Румынии, США и других странах.

На урановых и некоторых других рудных месторождениях образуются ореолы инертного газа радона — продукта радиоактивного распада $^{238}U$. Размеры ореолов достигают десятков метров, чаще 6—8 м. На обнаружении ореолов радона основана *поверхностная эманационная съемка*, заключающаяся в определении радона в почвенном воздухе с глубины 0,5—1,0 м. Существуют и глубинные варианты метода. Эманационные аномалии фиксируются как над рудными телами урановых месторождений, так и в зонах разломов над породами, обогащенными урансодержащими акцессорными минералами и т. д. В связи с этим оценка аномалий в ряде случаев представляет значительную трудность и эманационная съемка при поисках урановых руд имеет подчиненное значение.

Газовые методы поисков других типов рудных месторождений стали разрабатываться в СССР с конца 50-х годов. В почвенном воздухе сульфидных месторождений было установлено повышенное содержание $CO_2$, $H_2S$, $SO_2$, $CH_4$ и других газов. Рудоконтролирующие тектонические зоны на никелевых месторождениях Кольского полуострова содержат азотно-метановые газы с повышенным количеством гелия. Метан обнаружен также в алмазоносных кимберлитах Якутии и Южной Африки и в других эндогенных месторождениях.

А. А. Сауков высказал предположение, что благодаря упругости паров ртути вокруг ртутных и ртутьсодержащих месторождений образуются газовые ртутные ореолы. В дальнейшем эти ореолы изучали ученики и последователи Саукова. Были разработаны высокочувствительные методы определения паров ртути на основе атомно-адсорбционного анализа (ртуть фиксируется при ее содержании в породах до $n \cdot 10^{-8}\%$, в почвенном воздухе — $n \cdot 10^{-9}$ мг/л, т. е. на два порядка ниже кларка литосферы). Ртутные фотометры на автомашинах позволяют быстро производить измерения на больших площадях. Имеются и пешеходные варианты фотометров. В. З. Фурсов показал, что ртуть концентрируется в рудах всех типов эндогенных и части экзогенных рудных месторождений, причем в перекрывающих аллохтонных отложениях образуются ртутные ореолы (в том числе и газовые). Поэтому поверхностные газортутные съемки могут использоваться при поисках погребенных и скрыто-погребенных рудных месторождений (рис. 32). Эти методы могут использоваться и при поисках нефти.

Подземная атмосфера месторождений полезных ископаемых оказывает большое влияние на условия эксплуатации рудников и шахт. Так, при отработке угольных залежей в шахтах накапливается метан, смесь которого с воздухом в определенных пропор-

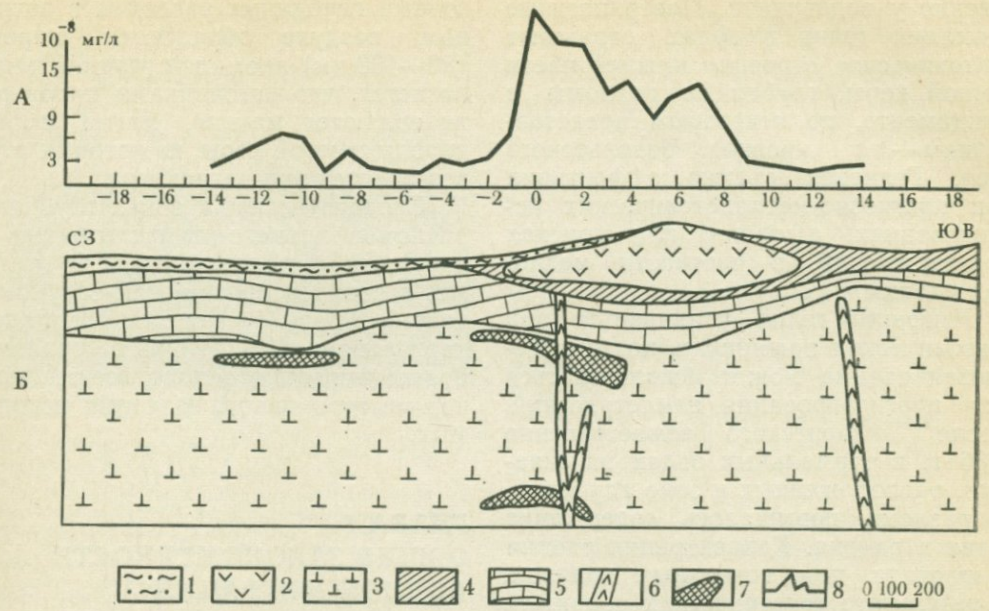



Рис. 32. Результаты измерений паров ртути в почвенном воздухе (*А*) и разрез по Узельгинскому месторождению (*Б*) (по В. З. Фурсову, 1977):

*1* — суглинки и глины, *2* — андезитовые порфириты, *3* — липариты, *4* — кремнистые сланцы, *5* — известняки, *6* — дайки габбро-диабазов, *7* — медноколчеданные рудные тела, *8* — содержание паров ртути в почвенном воздухе; наблюдения 28—29/VI.73 г.

циях взрывоопасна. Еще опаснее смесь воздуха с водородом, которая также образуется в шахтах.

**«Газовое дыхание» земной коры.** Зоны глубинных разломов, рифты, вулканы являются теми «отдушинами», по которым осуществляется миграция газов из земных глубин к поверхности. Основную роль в современном газовом дыхании земной коры играют процессы, протекающие в вулканогенно-осадочном и гранито-метаморфическом слоях земной коры. А. В. Сидоренко и другие газовое дыхание земной коры связывают в основном с осадочно-метаморфическими процессами.

Поступление газов в верхнюю часть земной коры из мантии наиболее энергично протекало в докембрии, в современную эпоху оно играет незначительную роль, хотя и не исключается полностью. Так, например, хотя основная масса гелия образуется в гранитном слое, обнаружение газа с относительно высоким изотопным отношением $^3He : ^4He$ (в 1 000 раз выше, чем в гранитном слое) позволяет предполагать его «первозданное» (нерадиоактивное), мантийное происхождение (солнечный гелий обогащен $^3He$). Предполагается, что некоторые водородные струи также имеют мантийное происхождение (например, в глубинных разломах Исландии).

А. Н. Еремеев, А. Д. Ершов, И. Н. Яницкий установили, что для зон глубинных разломов характерны гелиевые аномалии. Наиболее эффективной оказалась водно-гелиевая съемка, при которой гелий определяется в подземных водах непосред-

ственно у водопункта. Поверхностные аномалии гелия в водах отражают тектоническое строение нижней части земной коры, глубинные разломы в фундаменте, по некоторым представлениям — на уровне базальтового слоя. Гелиевая съемка эффективна при прогнозно-металлогенических исследованиях, а также при поисках месторождений, в частности медно-колчеданных.

Миграция гелия усиливается при тектонических подвижках, поэтому гелиевая съемка может использоваться для прогнозирования землетрясений. После Ташкентского землетрясения 1966 г. в термальных водах из скважин, расположенных в зоне глубинного разлома, повышалось содержание гелия и радона. Концентрация радона возрастала при повторных толчках. В результате тектонических подвижек во время Анапского землетрясения 1966 г. на рудных месторождениях Северо-Западного Кавказа в штольнях наблюдалось резкое увеличение содержания метана, углекислого газа и гелия. Через два месяца после землетрясения повторная газовая съемка установила фоновое содержание газов, бывшее до землетрясения.

По В. З. Фурсову, в зонах глубинных разломов повышено содержание окклюдированных паров ртути. Даже там, где глубинные разломы перекрыты молодыми осадками мощностью 0,1—1,5 км, они четко фиксируются аномальными концентрациями паров ртути в поверхностных отложениях. Характерно, что аномалии в подземной атмосфере наблюдаются только на участках тектонически активных разломов, в то время как над неактивными разломами содержание ртути в подземном воздухе не отличается от фона.

Региональные исследования в Средней Азии, Казахстане и европейской части СССР показали, что над зонами глубинных разломов в почвенном воздухе образуются широкие (20—100 км) аномалии ртути. Предполагается, что источниками паров ртути являются мантия, магма, горные породы земной коры, из которых ртуть возгоняется при нагревании.

Следовательно, в зонах глубинных разломов происходит фильтрация гелия, аргона, паров ртути, $CO_2$ и других газов. На основе этих закономерностей разрабатывается методика картирования глубинных разломов, прогнозирования землетрясений, поисков месторождений полезных ископаемых.

## ГЛАВА 8
## ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ

Вода — самая универсальная и самая важная среда миграции в земной коре. Водные растворы пронизывают верхнюю часть литосферы, океаны и моря занимают 71% земной поверхности. Вода — это «кровь» земной коры, все природные воды связаны между собой, находятся в постоянном движении и обновлении, представляют единое целое — гидросферу Земли. Постоянный приток солнечной, радиоактивной и прочей энергии определяет непрерывность водной миграции, неравновесность гидросферы в целом, существование различных круговоротов воды. Даже самые глубокие подземные воды участвуют в общем круговороте (рис. 33).

### ВОДА КАК СРЕДА МИГРАЦИИ

**Структура воды.** Теплоемкость, скрытая теплота плавления и испарения, поверхностное натяжение, диэлектрическая постоянная у воды аномальны. Вода резко отличается от

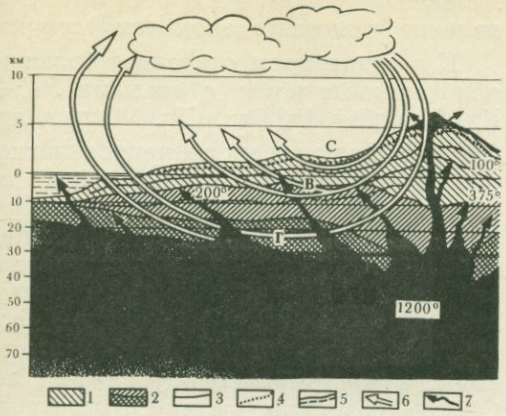



Рис. 33. Схема питания и круговорота подземных вод (по Ф. А. Макаренко):

*1* — осадочные породы, к ним приурочены грунтовые и артезианские воды; *2* — граниты и базальты, трещинные и жильные воды; *3* — верхняя мантия и очаги магмы; воды, выделяющиеся из расплавов; *4* — охлажденные пресные воды зоны интенсивных циклов круговорота (выше местных базисов дренирования); *5* — зоны горячих, перегретых и надкритических минерализованных вод и растворов; *6* — циклы водных круговоротов (*С* — сезонных и других кратковременных, *В* и *Г* — вековых и геологических); *7* — первичные и другие воды мантии и земной коры

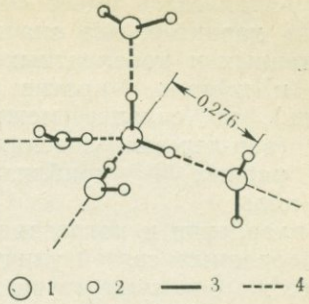



Рис. 34. Схема строения молекулы воды (расстояние между атомами кислорода даны в нанометрах):

*1* — кислород, *2* — водород, *3* — химические связи, *4* — водородные связи

других жидкостей, в том числе от аналогов по положению в периодической системе Менделеева — $H_2S$, $H_2Se$ и $H_2Te$. Аномалии воды определяют многие особенности геохимических и геофизических явлений.

Особенно большое влияние на водную миграцию оказывает исключительно большая диэлектрическая постоянная (при комнатной температуре у воды она равна 80, у этилового спирта — 25, у уксусной кислоты — 6 и т. д.). Это означает, что в воде сила взаимодействия между ионами в 80 раз меньше, чем в кристалле. Именно этим объясняется легкая ионизация растворенных веществ, образование $Na^+$, $Cl^-$, $Ca^{2+}$ и прочих ионов.

Своеобразие воды связано с особенностями ее структуры, на изучение которой направлены усилия физико-химиков. Однако для жидкой воды этот вопрос еще не разрешен, о чем, в частности, свидетельствуют десятки гипотез строения воды. Структура льда известна хорошо: установлены лед-I, лед-II и другие структурные его разновидности.

Для льда характерна *водородная связь*. Водород — единственный элемент, в атоме которого нет ни одной полностью заполненной электронной оболочки. Это накладывает резкий отпечаток на его поведение и, в частности, создает дополнительную слабую связь в молекуле воды, которая способна притягивать кислород соседних молекул (рис. 34). В результате молекулы воды во льду связаны между собой водородной связью и образуют ажурный каркас — одну огромную «полимерную молекулу», в которой кислород как бы четырехвалентен (за счет двух водородных связей). Именно с этой «ажурностью», как полагают многие ученые, связана одна из важнейших аномалий воды — способность льда плавать в жидкой воде (у подавляющего большинства соединений твердая фаза тяжелее жидкой). При таянии льда ажурная структура частично разрушается и талая вода становится плотнее льда.

Водородная связь имеет «квазихимический» характер, она значительно слабее ионных и ковалентных связей (18,84 кДж/моль против сотен кДж/моль), но сильнее межмолекулярных (ван-дер-ваальсовских) связей, равных приблизительно 2,5 кДж/моль.

При плавлении и нагревании воды часть водородных связей уничтожается, но все же они существуют даже в горячих водах. Поэтому вода отличается от других жидкостей значительной структурностью, ее структура близка к «размытой» структуре льда.

Многие особенности жидкой воды определяются существованием водородных связей, т. е. в первую очередь свойствами водорода. В связи с этим уместно еще раз подчеркнуть глубину научного анализа Вернадского, который много десятилетий назад писал, что химический характер воды явно определяется свойствами атомов водорода, а не кислорода.

Водородные связи характерны и для многих органических соединений, для глинистых минералов, в которых они определяют слабое взаимодействие между алюмосиликатными слоями.

Тепловое движение молекул в жидкостях имеет двоякий характер. С одной стороны, это колебательные движения около положений равновесия, а с другой — скачкообразный переход из одного состояния равновесия в другое. Такое движение называется *трансляционным*, оно ослабляет структурность воды. Одни ионы ослабляют трансляционное движение воды (стрикторы), другие — усиливают (дестрикторы), а третьи — индифферентны в этом отношении (О. Я. Самойлов). Стрикторами являются многозарядные и небольшие однозарядные ионы, т. е. ионы с относительно большими *ЭК* — $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Na^{+}$, $Li^{+}$, $SO_4^{2-}$ и др. Они связывают ближайшие молекулы воды раствора. Это явление *положительной гидратации.*

К дестрикторам относятся большие однозарядные ионы с малыми *ЭК* — $K^{+}$, $Rb^{+}$, $Cs^{+}$, $I^{-}$, $Br^{-}$, $Cl^{-}$, $NO_3^{-}$ и др. Они усиливают трансляционное движение молекул воды, ослабляют ее структуру, вызывают *отрицательную гидратацию.* Таким образом, влияние ионов на структуру воды можно сравнить с влиянием температуры и давления, так как рост температуры способствует ослаблению структурности воды, а рост давления усиливает ее. Отсюда возникло понятие о *структурной температуре раствора* (Дж. Бернал и Р. Фаулер, 1934), т. е. такой температуре, при которой чистая вода имеет ту же структурность (упорядоченность), что и данный ионный раствор. А. В. Копелиович в 1961 г. предложил понятие *«структурное давление».* Используя принцип Ле-Шателье, он пришел к выводу, что в системах, где наблюдается равновесие между твердой фазой и водой, рост внешнего давления должен приводить к растворению ионов с отрицательной гидратацией — $K^{+}$, $Rb^{+}$, $Cs^{+}$ и т. д. При понижении внешнего давления в раствор преимущественно будут переходить ионы с положительной гидратацией — $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$ и т. д.

На основе понятия о положительной и отрицательной гидратации ионов, о структурном давлении пытались объяснить гидрогеохимическую вертикальную зональность подземных вод артезианских бассейнов и другие явления в земной коре.

**Температурные условия водной миграции.** Важным рубежом является 0°С, так как при температуре ниже 0° вода находится частично в твердом состоянии (но частично и в жидком — некоторые формы воды не замерзают и при —78°С).

Следующий температурный ру-

беж — 40°С, так называемая «характерная температура Менделеева», при достижении которой происходит резкое изменение ряда физических свойств воды и, в частности, ее электропроводности. Возможно, это объясняется скачкообразным усилением «размыва» ажурного каркаса воды. 40°С является приблизительной границей зоны гипергенеза. В зависимости от состава и количества растворенных солей, давления и других факторов граница между гипергенными и гидротермальными процессами может несколько колебаться. Отметим, что по представлениям гидрогеологов температурная граница гипергенеза также близка к 40°С (А. М. Овчинников и др.).

Выше 40°С начинается область гидротермальных процессов, которую можно разделить еще на несколько температурных интервалов. До 85—100°С возможна геохимическая деятельность бактерий (выше 50°С уже значительно ослабленная). Это *термальные воды биосферы.* В науке о рудных месторождениях выделяются эпитермальные (50—200°С), мезотермальные (200—300°С) и гипотермальные (300—500°С) руды (В. Линдгрен и др.). Л. Н. Овчинников и В. А. Масалович выделяют семь особых температурных точек воды, отвечающих ее структурным превращениям: 4, 40, 85, 165, 225, 340, >400°С.

Важным рубежом для воды является *критическая температура,* выше которой она не может быть в жидком состоянии (несмотря на высокое давление). Для чистой воды эта точка равна 374,1°С, для сильноминерализованных вод она повышается до 450°С. При более высоких температурах существуют *надкритические растворы,* т. е. газовые растворы, в которых мигрируют многие элементы (Н. И. Хитаров и др.). Особенно характерны летучие хлориды и фториды металлов. При высоких давлениях сильно сжатый водяной пар ведет себя во многом аналогично жидкой воде, молекулы $H_2O$ в нем ассоциированы. Такие газово-жидкие растворы именуют *флюидами.* Они играют важную роль в формировании многих изверженных пород и руд.

В итоге намечается следующая ориентировочная классификация систем водной миграции по температурным условиям:

*А. Гипергенные системы:*

$A_1$ — криогенные (ниже 0°С),

$A_2$ — собственно гипергенные (0—40°С).

*Б. Гидротермальные системы:*

$Б_1$ — биокосные эпитермальные с деятельностью термофильных и других бактерий (40—100°С),

$Б_2$ — абиогенные эпитермальные (100—200°С),

$Б_3$ — мезотермальные (200—300°С),

$Б_4$ — гипотермальные (300—500°С).

**Связанная вода, поровые воды.** Часть воды в литосфере находится в свободной, т. е. капельно-жидкой форме, занимает полости размером более нескольких микрон. Это воды песчаных и галечных водоносных горизонтов, трещин в горных породах, карстовых полостей и т. д. Как правило, они гравитационно подвижны.

Значительная часть вод подвержена действию силового поля контактирующих пород. При этом деформируются водородные связи, свойства воды изменяются тем сильнее, чем ближе молекулы воды к поверхности породы. Сильное влияние породы сказывается на расстоянии в сотни нанометров, соответствующем пленке из сотен мономолекулярных слоев воды. Подобная вода получила наименование *связанной.* Она разделяется на *прочносвязанную* и *рыхлосвязанную.* К первой относится гигроскопическая вода, которая взаимодействует с ак-

тивными центрами на поверхности минералов.

Рыхлосвязанная вода образует пленку (пленочная вода), которая удерживается ван-дер-ваальсовскими межмолекулярными силами. По А. М. Блоху, изменения, происходящие при образовании рыхлосвязанной воды, направлены в ту же сторону, что и при нагревании (возрастает кислотность, уменьшается до первых единиц диэлектрическая постоянная). Сильно понижается температура замерзания (до —70°). Рыхлосвязанная вода находится в порах горных пород, капиллярах, микротрещинах и т. д. Частично она удерживается и за счет замкнутости микрополостей. Подобные воды имеются в почвах (почвенные растворы), илах (иловые растворы), горных породах (поровые растворы). П. А. Крюков, внесший ценный вклад в изучение таких вод, считает наиболее правильным их именовать «горными растворами». Однако чаще употребляется термин *«поровые растворы»*. Они удаляются из породы под большим давлением или каким-либо иным методом, например, вытеснением спиртом.

Исследования с помощью ядерного магнитного резонанса (*ЯМР*) показали, что в опале содержится поровая вода, часть которой замерзает при температуре —73°С, другая — при —200°С, а последние порции — почти при абсолютном нуле — минус 269°С (4,2К). Это соответствует размеру пор менее 1,2 нм, причем в отдельных порах находится лишь 10—15 молекул воды.

Большая часть подземных вод относится к поровым (горным) растворам, только в глинах их количество приблизительно составляет $1{,}1 \cdot 10^{22}$ г, что соответствует слою воды на суше мощностью в 66 м. По Вернадскому, количество поровых растворов в литосфере измеряется $10^{23}$ г (против $1{,}4 \cdot 10^{24}$ г океанической и морской воды, $5 \cdot 10^{20}$ г речной и озерной).

Поровые растворы относительно малоподвижны. Частично это застойные воды, поэтому они длительное время взаимодействуют с вмещающими породами, активно участвуют в геохимических процессах. Для них характерны как диффузия, так и фильтрация. Поровые растворы существуют и в зоне гидротермальных процессов, где их роль также очень велика. По составу поровые растворы сильно отличаются от гравитационных подвижных вод.

При тектонических движениях, уплотнении пород и других процессах поровые воды отжимаются из пород или, напротив, засасываются в них. С этим связаны многие важные явления формирования химического состава подземных вод, рудообразования, нефте- и газообразования (А. Е. Бабинец и др.).

**Тяжелая вода.** Кларк тяжелого стабильного изотопа водорода — дейтерия (D — $^2$H) в гидросфере равен 0,0147 атомных процентов. Неизмеримо меньше в водах радиоактивного изотопа трития (Т — $^3$H). В поверхностной океанической воде, например, содержится лишь $10^{-18}$% трития, в глубоких водах — еще меньше. Известны и тяжелые стабильные изотопы кислорода $^{18}$O и $^{17}$O. Это создает возможность существования девяти разновидностей воды, среди которых абсолютно преобладают $^1H_2^{16}O$ (99,73%), далее следуют $^1H_2^{18}O$ (0,20%), $^1H_2^{17}O$ (0,04%) и $^1H$, $D^{16}O$ (0,03%). $D_2O$ и $HD^{16}O$ называются *«тяжелой водой»*. Она сильно отличается от обычной воды: замерзает при 3,8°С, кипит при 101,42°С, наибольшую плотность имеет при 11,6°С, скорость реакций и растворимость солей в ней меньше. Тяжелая вода ядовита для организмов.

Вода океана обладает постоянным изотопным составом: среднее атомарное отношение $^{18}O : {}^{16}O$ составляет 0,002, а дейтерия D к протию H — 0,000158. (На 1 миллион молекул $^{16}H_2O$ приходится 2 000 молекул $H_2^{18}O$ 320 молекул HDO, 420 молекул $H_2^{17}O$.) Эти величины не менялись в течение длительного геологического времени.

Большие различия атомной массы дейтерия и протия создают возможность их разделения в некоторых природных процессах, особенно при испарении вод (энергичнее испаряется протий). Максимальные отклонения в содержании дейтерия равны 70%, а тяжелого кислорода $^{18}O$ лишь 9%.

Меньше всего тяжелой воды в атмосферных осадках полярных стран, больше всего — в соленых озерах. Поэтому дейтерий считается одним из самых интересных в геохимическом отношении изотопов. На основе анализа изотопного состава природных вод изучается связь океана с поверхностными водами суши, генезис глубоких пластовых вод, происхождение современных гидротерм и т. д. (Е. В. Пиннекер и др.).

## РАЗЛОЖЕНИЕ И СИНТЕЗ ВОДЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Распространенные концепции круговорота воды, водной миграции элементов учитывают изменение фазового состояния воды (жидкая вода $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ пар и т. д.), ее физико-химических свойств (pH, Eh и т. д.), но обычно исходят из неизменного количества самих молекул $H_2O$. Однако это не отвечает действительности. В верхней части земной коры — зоне выветривания, осадочной оболочке — молекулы воды разлагаются, ее компоненты — водород и кислород — аккумулируются в литосфере. При фотосинтезе также происходит разложение воды: ее водород входит в состав живого вещества, а кислород выделяется в окружающую среду.

С. Л. Шварцев отмечает, что при выветривании полевых шпатов и других минералов изверженных пород происходит поглощение каолином водородного иона воды:

$$2Ca[Al_2Si_2O_8] + 6H_2O = Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 2Ca^{2+} + 4OH^-$$

Образующийся гидроксил с углекислым газом, растворенным в воде, дает $HCO_3^-$-ион: $OH^- + CO_2 \rightleftarrows HCO_3^-$. Последний участвует в образовании карбонатов по примерной реакции: $2HCO_3^- + Ca^{2+} \rightleftarrows CaCO_3 + H_2O + CO_2$. В результате кислород разложившейся молекулы воды попадает в карбонатные породы. Хотя конкретный механизм глинообразования может быть и иным, основной вывод Шварцева остается верным: в верхней части земной коры взаимодействие воды с горными породами приводит к разложению ее молекул и связыванию их частей с разными минералами — глинами и карбонатами: первичные алюмосиликаты $+ H_2O + CO_2 \rightarrow$ глина + карбонаты. Глинистые породы связали не менее 20% воды (от всей массы глин).

Другой распространенный процесс разложения молекул воды в земной коре — радиолиз, о котором уже говорилось в гл. 6. Процессы разложения воды, ее исчезновение необходимо учитывать при анализе многих явлений в верхней части земной коры.

Однако в земной коре протекает и прямо противоположный процесс синтеза молекул воды, характерный для процессов метаморфизма. В зоне метаморфизма происходит и выделение $CO_2$ из карбонатов. Формирующиеся в этих условиях возрожденные воды обладают большой агрессивностью и выщелачивают из вмещающих пород многие рудные элементы (рудообразующие флюиды).

## СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

Все воды содержат растворенные газы, ионы, недиссоциированные молекулы, многие — коллоидные частицы. Среди газов наибольшую роль в водах играют $O_2$, $CO_2$, $H_2S$, в гидротермах также HCl, HF и другие газы. Меньшее значение имеют инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn), $H_2$, CO, $N_2$, тяжелые углеводороды.

По количеству растворенных минеральных веществ природные воды делятся на пять типов: ультрапресные ($<0{,}1$ г/кг), пресные (0,1—1 г/кг), солоноватые (1—25 г/кг), с морской соленостью (25—50 г/кг), рассолы (более 50 г/кг).

В водах зоны гипергенеза преобладают шесть ионов (шестикомпонентный состав):

| *Катионы* | *Анионы* |
|---|---|
| $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Na^{+}$ | $HCO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$ |

В термальных водах большое значение приобретают также $HS^-$, различные силикатные ионы, $F^-$, $Fe^{2+}$, комплексные и другие ионы.

Как в холодных, так и в термальных водах велика роль $H^+$ и $OH^-$, хотя их концентрация редко превышает $10^{-4}$ г/л.

Большинство металлов в водах находится в виде гидроксокомплексов, полимерных ионов и комплексных соединений с анионами. Например, шестивалентный уран в растворах образует сложный катион уранил $UO_2^{2+}$, который нередко дает гидрокомплексы или входит в состав комплексных анионов. Поэтому в водах в зависимости от их свойств могут присутствовать $UO_2^{2+}$, $UO_2(OH)^+$, $UO_2(CO_3)_2 \times (H_2O)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ и другие ионы, а также недиссоциированные молекулы $UO_2(OH)_2$.

Комплексные ионы очень характерны и для термальных вод, поэтому обычная форма выражения химических анализов природных вод в виде простых ионов, как правило, не отражает реального ионного состава воды.

**Произведение растворимости.** Важной характеристикой многих минералов служит *произведение растворимости*. Рассмотрим пример системы, состоящей из насыщенного раствора фторида кальция и осадка этой соли:

$$Ca^{2+} + 2F^- \rightleftarrows CaF_2 \ тв.$$

На основании закона действия масс можно написать

$$\frac{[Ca^{2+}]\,[F^-]^2}{[CaF_2]\ тв} = K_1$$

или

$$[Ca^{2+}]\,[F^-]^2 = K_1\,[CaF_2]\ тв.$$

Но концентрация $CaF_2$ как вещества, находящегося в твердой фазе, постоянна, тогда:

$$[Ca^{2+}]\,[F^-]^2 = K$$

*Произведение молярных концентраций (активностей) ионов минерала в его насыщенном растворе есть величина постоянная, именуемая произведением растворимости — ПР.*

Произведение растворимости постоянно для данной температуры и давления. Для $CaF_2$ при температуре 25°C оно равно $10^{-9,8}$, т. е. $[Ca^{2+}]\,[F^-]^2 = 10^{-9,8}$. Следовательно, в растворе, насыщенном $CaF_2$, содержание ионов $Ca^{2+}$ и $F^-$ может меняться, но произведение молярной концентрации $Ca^{2+}$ на квадрат молярной концентрации $F^-$ будет при 25°C постоянным ($10^{-9,8}$). Если концентрация $Ca^{2+}$ в воде составляет $10^{-2}$ моль/л (0,40 г/л), тогда концентрация $F^-$ $10^{-3,9}$ моль/л:

$$[F^-] = \sqrt{\frac{10^{-9,8}}{10^{-2}}} = 10^{-3,9}.$$

Когда содержание $Ca^{2+}$ уменьшится в четыре раза, концентрация $F^-$ увеличится в два раза и т. д.

Из правила произведения растворимости следует, что добавление к раствору более растворимой соли, имеющей ион, одноименный с первой, понижает растворимость первой соли. Так, растворимость фторида кальция понизится, если к раствору $CaF_2$ приливать раствор $CaSO_4$. Растворимость англезита $PbSO_4$ в зоне окисления сульфидных месторождений особенно низка в связи с изобилием сульфатов ($CuSO_4$, $ZnSO_4$ и др.). Последние как бы предохраняют англезит от растворения. После выщелачивания других сульфатов растворимость англезита повышается.

К хорошо растворимым веществам правило произведения растворимости количественно неприменимо, им можно пользоваться при растворимости минерала в воде менее 0,01 моль/л (ориентировочно $<1$ г/л). Большинство минералов обладает меньшей растворимостью, что и определяет значение этого правила в геохимии.

**Произведение растворимости некоторых химических соединений (при 25°С)**

*Сульфиды*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Bi_2S_3$ | $1{,}6\cdot10^{-72}$ | $Sb_2S_5$ | $1\cdot10^{-30}$ |
| $HgS$ | $4\cdot10^{-53}$ | $NiS$ * | $1{,}4\cdot10^{-24}$ |
| $CuS$ | $8\cdot10^{-37}$ | $CdS$ | $1\cdot10^{-29}$ |
| $Cu_2S$ | $2{,}5\cdot10^{-50}$ | $CoS$ * | $2\cdot10^{-27}$ |
| $Ag_2S$ | $1\cdot10^{-51}$ | $FeS$ * | $4\cdot10^{-19}$ |
| $PbS$ | $1\cdot10^{-29}$ | $MnS$ * телесный | $1{,}4\cdot10^{-15}$ |
| $Sb_2S_3$ | $4\cdot10^{-29}$ | | |

*Сульфаты*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $BaSO_4$ | $1{,}1\cdot10^{-10}$ | $SrSO_4$ | $2{,}8\cdot10^{-7}$ |
| $PbSO_4$ | $2\cdot10^{-8}$ | $Ag_2SO_4$ | $7{,}7\cdot10^{-5}$ |
| $Hg_2SO_4$ | $5\cdot10^{-7}$ | $CaSO_4$ | $6{,}1\cdot10^{-5}$ |

*Карбонаты*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Hg_2CO_3$ | $9\cdot10^{-17}$ | $CuCO_3$ | $1{,}4\cdot10^{-10}$ |
| $PbCO_3$ | $1{,}5\cdot10^{-13}$ | $SrCO_3$ | $1\cdot10^{-9}$ |
| $CdCO_3$ | $2{,}5\cdot10^{-14}$ | $CaCO_3$ | $4{,}8\cdot10^{-9}$ |
| $Ag_2CO_3$ | $6{,}2\cdot10^{-12}$ | $BaCO_3$ | $8{,}0\cdot10^{-9}$ |
| $CoCO_3$ | $1\cdot10^{-12}$ | $NiCO_3$ | $1{,}4\cdot10^{-7}$ |
| $ZnCO_3$ | $6\cdot10^{-11}$ | $MgCO_3$ | $1\cdot10^{-5}$ |
| $FeCO_3$ * | $2{,}5\cdot10^{-11}$ | $Li_2CO_3$ | $1{,}7\cdot10^{-3}$ |
| $MnCO_3$ | $1\cdot10^{-10}$ | | |

*Фосфаты, арсенаты*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Pb_3(PO_4)_2$ | $8{,}2\cdot10^{-43}$ | $PbHPO_4$ | $1\cdot10^{-11}$ |
| $Zn_3(PO_4)_2$ | $9{,}1\cdot10^{-33}$ | $FeHPO_4$ | $4\cdot10^{-10}$ |
| $Ca_3(PO_4)_2$ | $3{,}5\cdot10^{-33}$ | $CaHPO_4$ | $5\cdot10^{-6}$ |
| $Ba_3(PO_4)_2$ | $1{,}3\cdot10^{-29}$ | $AlPO_4$ | $1\cdot10^{-6}$ |
| $Ag_3PO_4$ | $1{,}3\cdot10^{-20}$ | $Ag_3AsO_4$ | $1\cdot10^{-22}$ |
| $FePO_4$ | $1{,}3\cdot10^{-22}$ | | |

* При 18—20°С.

Зная содержание в растворе одних ионов, с помощью произведения растворимости можно ориентировочно определить концентрацию других. Конечно, данный расчет условен, так как природные воды содержат разные анионы и катионы, в том числе комплексные, и в разных количествах, температура их непостоянна и т. д. Но и такие вычисления полезны при анализе геохимических данных. Например, из расчетов произведения растворимости следует, что из природных вод, содержащих около 1 г/л $SO_4^{2-}$, многие металлы при их содержании $1\cdot10^{-6}$—$1\cdot10^{-5}$ г/л осаждаться не будут. Для осаждения сульфатов необходимо, чтобы содержание иона $Ag^+$ составляло 3,2 г/л; $Pb^{2+}$—$2{,}7\cdot10^{-4}$ г/л; $Sr^{2+}$ $6{,}6\cdot10^{-3}$ г/л и т. д. Поэтому из поверхностных и грунтовых вод с обычными содержаниями Cu, Ni, Co сульфид-ион ($S^{2-}$) будет осаждать эти металлы, а сульфат-ион — нет. Только на участках зоны окисления свинцовых месторождений, где повышается концентрация $Pb^{2+}$ в воде, может образоваться англезит ($PbSO_4$). Напротив, PbS может возникнуть почти везде, где имеется ион $S^{2-}$. Подтверждением этому служит наличие галенита и сфалерита в угольных залежах, для которых трудно предположить высокие концентрации свинца и цинка в питающих водах. Отметим в этой связи, что черные морские глины обогащены сульфидами многих металлов, в то время как сульфаты там отсутствуют. Расчеты показывают, что грунтовые воды, содержащие $1\cdot10^{-6}$ г/л фос-

фат-иона ($PO_4^{3-}$), будут осаждать свинец и не будут осаждать цинк при их содержании в воде $1 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Для точных расчетов с произведением растворимости необходимо знать реальные формы нахождения элементов в природных водах. В противном случае возможно несоответствие теоретических выводов природным данным.

**Недиссоциированные молекулы.** Они широко распространены в природных водах. В насыщенном растворе гипса при 5°С недиссоциированных молекул $CaSO_4$ в 2,5 раза больше, чем ионов $Ca^{2+}$. Полная диссоциация гидроокислов трехвалентного железа передается следующим уравнением:

$$Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe^{3+} + 3OH^-$$

Зная константу диссоциации этой реакции, можно рассчитать, что в нейтральных водах концентрация $Fe^{3+}$ составляет $10^{-16}$—$10^{-18}$ моль/л. В таких водах преобладают не ионы $Fe^{3+}$, а истинно растворенные молекулы недиссоциированной $Fe(OH)_3$. В нейтральных водах на один ион $Fe^{3+}$ приходится $3 \cdot 10^5$ ионов $[Fe(OH)]^{2+}$, $6 \cdot 10^6$ ионов $[Fe(OH)_2]^+$ и $9 \cdot 10^6$ $[Fe(OH)_3]$. *Истинно растворенные недиссоциированные гидроокислы являются, вероятно, одной из важных форм миграции металлов.*

**Смешение вод.** В земной коре часто происходит смешение вод разного состава. Оно наблюдается в устьях рек, где пресная речная вода контактирует с соленой морской, в разломах, куда поступают воды из различных водоносных горизонтов, и т. д. Контакты между водами разного состава представляют собой геохимические барьеры, на которых концентрируются многие элементы. На контакте глубинных хлоридных рассолов, богатых Ca, Sr и Ba с сульфатно-натриевыми или гидрокарбонатно-натриевыми водами, формируются *сульфатные (I) и карбонатные К барьеры.* Они наблюдаются в опущенных крыльях артезианских бассейнов, где близко от поверхности залегают глубинные воды. В ходе обменных реакций из вод осаждаются сульфаты или карбонаты щелочно-земельных металлов:

$$(Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}) \text{ хлоридный рассол} + SO_4^{2-} \text{ инфильтрующихся вод} \rightarrow CaSO_4\,(BaSO_4, SrSO_4)$$

$$(Ca^{2+}, Sr^{2+}) \text{ хлоридный рассол} + CO_3^{2-} \text{ инфильтрующихся вод} \rightarrow CaCO_3\,(SrCO_3)$$

В результате происходит огипсование и кальцитизация, образуются эпигенетические бариты, целестины, стронцианиты.

Смешение глубинных вод с приповерхностными может быть обусловлено также тектоническими поднятиями, миграцией вод по разломам (п-ов Челекен и др.).

**Органическое вещество в природных водах.** Многие воды содержат органические соединения, с которыми металлы образуют растворимые соединения. Среди них особую группу составляют *хелаты*, или «клещевидные» комплексы, в которых молекула органического вещества как бы захватывает неорганический ион. Такие соединения известны для Fe, Zn, Mn, Cu и других металлов.

Миграция металлов в органо-минеральной форме имеет большое геохимическое значение. Например, в зоне гипергенеза минеральные формы золота малоподвижны, а в органо-минеральной форме этот благородный металл мигрирует. Органические вещества растворены и в термальных водах (в термальных хлоридно-сульфатных водах Камчатки Cu, Zn, Au и другие металлы мигрируют в составе органических комплексов). Эта форма переноса элементов в гидротермальных растворах имеет важное значение. На

многих гидротермальных месторождениях установлены битумы, в том числе и рудоносные.

Среднее содержание органического углерода $C_{орг}$ в подземных водах близко к 50 мг/л. По расчетам В. М. Швеца количество органических веществ в подземных водах земного шара составляет $2{,}5 \cdot 10^{12}$ т и более. Эта цифра в 10 раз превышает запасы нефти, в 2,5 раза — запасы торфа и лишь в 2 раза меньше запасов каменного угля. Особенно много органических соединений в подземных водах нефтяных и газовых месторождений (в среднем — сотни миллиграммов на литр). В них найдены органические кислоты, фенолы, битумы, углеводороды и другие соединения.

**Геохимическая классификация вод.** При классификации вод необходимо учитывать не только растворенные газы и ионы, но и растворенные органические вещества, а также щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия. Необходимо четко определить таксономическое значение каждого фактора. Задача эта чрезвычайно сложная и пока полностью не решена. Ближе всего к ее решению подошел В. И. Вернадский. Он считал воду особым минералом, выделял 485 ее видов, отмечал, что общее их число намного превышает 1 500. Все воды Вернадский делил на три подгруппы: твердую воду (льды), газообразную (надземные и подземные пары) и жидкую. Жидкая вода, по Вернадскому, делится на три класса: пресные, соленые и рассольные воды. Каждый класс в свою очередь состоит из царства поверхностных и подземных вод. В классе соленых и рассольных вод выделяются еще особые царства глубинных вод. Большое значение Вернадский придавал газовому составу вод — таксономическое значение газов в его построениях выше ионов. По газовому составу он выделял кислородные, углекислые, азотные, метановые, сероводородные и водородные воды.

В классификации Вернадского нашли свое место и «радионосные воды» нефтяных месторождений, и «черные тропические реки», и многие другие виды вод. По широте охвата и глубине анализа эта классификация намного опередила свое время и сыграла выдающуюся роль в развитии геохимии. Однако практического применения она не получила главным образом из-за своей сложности.

Развивая идеи Вернадского о роли растворенных газов, А. М. Овчинников разработал «Гидрогеохимическую систему природных вод», в которой все воды разделил на воды с газами окислительной обстановки ($N_2$, $O_2$, $CO_2$ и др.), с газами восстановительной обстановки ($CH_4$, $H_2S$, $CO_2$, $N_2$ и др.) и с газами метаморфической обстановки ($CO_2$ и др.). Дальнейшее разделение вод он проводит по соотношению катионов ($Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$) и анионов ($SO_4^{2-}$, $HCO_3^-$, $Cl^-$).

О. А. Алекин выделил классы гидрокарбонатных и карбонатных ($HCO_3^- + CO_3^{2-}$), сульфатных ($SO_4^{2-}$) и хлоридных ($Cl^-$) вод. Классы по преобладающему катиону он делит на три группы — кальциевую, магниевую и натриевую. В группах выделяются типы вод по соотношению ионов. На основе различий в ионном составе разработаны и другие классификации вод (М. Г. Валяшко, Н. И. Толстихин и др.).

## КОЛЛОИДНАЯ МИГРАЦИЯ И СОРБЦИЯ

Миграция веществ в коллоидном состоянии характерна для многих систем земной коры, особенно для зоны гипергенеза. В районах с влажным климатом большая часть Fe, Al, Mn,

As, Zr, Mo, Ti, V, Cr, Th и ряда других элементов мигрирует в коллоидной форме. Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Sn также частично мигрируют в коллоидной форме. Из коллоидных растворов (золей) эти элементы осаждаются и входят в состав богатых водой студенистых осадков — гелей. Гели образуются и при осаждении элементов из истинных растворов.

Напомним, что литосфера на 99% состоит из O, Si, Fe, Al, Ca, Na, Mg, K, Ti, S, Mn, Cl.

Na, Ca, K, Mg, Cl, S, составляющие 11% массы литосферы, в процессе выветривания сравнительно легко покидают кристаллические решетки минералов и образуют простые легко- и труднорастворимые соли ($CaCO_3$, $Na_2SO_4$ и др.). Часть атомов этих элементов находится в природных водах в виде простых или комплексных ионов ($Na^+$, $Ca^{2+}$, $SO_4^{2-}$, $HCO_3^-$ и др.), часть поглощается организмами и коллоидными системами. Соединения Si, Fe, Al, Ti и Mn (около 84% литосферы) значительно хуже растворимы, поэтому содержание их в природных водах, а также в организмах ниже; они образуют меньше растворимых солей и часто мигрируют в коллоидной форме. Эти элементы легко образуют гели, со временем теряющие часть воды и приобретающие кристаллическую структуру. Если кристаллическая структура таких былых гелей обнаруживается невооруженным глазом или под микроскопом, они называются *метаколлоидами.*

В почвах и корах выветривания районов с влажным климатом коллоидные минералы мигрируют в виде тонких взвесей. При осаждении частицы минералов ориентируются одинаково, образуя характерные коллоидные *метакинематические микроструктуры* в виде тонких глинистых пленок на поверхности отдельностей почв, по трещинам, порам и т. д. Геохимическая роль этих микроструктур недостаточно изучена, возможно, что они играют роль сорбционного барьера, задерживают подвижные химические элементы и влияют тем самым на формирование химического состава вод.

В почвах и континентальных отложениях районов с сухим климатом много кальцита, воды имеют слабощелочную реакцию, не содержат или почти не содержат органических кислот. Все это не благоприятствует коллоидной миграции. Однако и в аридных районах возможна миграция веществ в коллоидном состоянии. Коллоидные растворы, содержащие кремнезем, соединения алюминия и других элементов, вероятны в содовых водах. В болотах аридных районов мигрируют гумус и другие коллоиды.

Таким образом, *коллоидное и метаколлоидное состояние вещества чрезвычайно характерно для продуктов выветривания.* При интенсивном выветривании почти вся твердая фаза почв и коры выветривания находится в коллоидном состоянии или же проходит через него. Таковы многочисленные глинистые минералы, гидроокислы кремния, железа, алюминия и марганца, гумусовые вещества и др. Известны коллоидные и метаколлоидные карбонаты (разновидности кальцита, магнезита, сидерита, смитсонита и др.), сульфаты (барит и др.), фосфаты, ванадаты (Ф. В. Чухров).

Согласно В. В. Добровольскому, в зоне гипергенеза коллоидные минералы метасоматически замещают полевые шпаты и другие обломочные минералы. Особенно характерен *гипергенный метасоматоз* для гумидных районов, где коллоидные гидроокислы железа и марганца замещают глинистые минералы, обломочные силикаты и алюмосиликаты, а местами и кварц. В аридных районах метасоматоз менее распространен: здесь кальцит за-

мещает глинистые минералы, обломочные минералы изменены слабо.

При гипергенном метасоматозе часть замещаемых веществ поглощается коллоидами, образуя различные примеси ($SiO_2$, $Al_2O_3$ и др.), часть веществ переходит в подземные и поверхностные воды. Следовательно, метасоматоз играет определенную роль в гипергенной миграции.

Коллоидные явления характерны и для термальных вод. В коллоидной форме, например, мигрируют органические вещества битумного типа (эмульсии), некоторые минеральные соединения. Предполагается возможность полимеризации ионов $SiO_4^{4-}$ с образованием коллоидных растворов. Известны современные термальные сероводородные хлоридные рассолы, представляющие собой золи коллоидного моносульфида железа.

Колломорфные формы и метаколлоидное состояние наблюдаются у многих как жильных, так и рудных гидротермальных минералов — у пирита, сфалерита, молибденита, настурана, агата, силикатов и других минералов.

**Сорбция.** *На раздробление вещества и образование коллоидов затрачивается энергия, которая частично превращается в геохимическую энергию сорбции, совершающую в земной коре большую работу.*

Поверхность коллоидной частицы ничтожна, ничтожна и величина ее поверхностной энергии, обусловливающей способность частицы поглощать различные вещества из окружающей среды. Однако суммарная поверхность коллоидных частиц, рассчитанная на 1 г коллоидной фракции, в тысячи и миллионы раз больше поверхности частиц, видимых простым глазом (поверхность 1 г бентонитовых глин колеблется от 40 до 96 м², каолиновых — от 17 до 65 м²). Поэтому значительна и поверхностная энергия природных коллоидов, проявляющаяся в сорбции молекул, ионов, паров и газов, теплоте смачивания.

Особенно велико геохимическое значение *обменной сорбции ионов*, в процессе которой из раствора поглощаются не целые молекулы, а катионы или анионы.

Сорбция может быть *обратимой* и *необратимой*. При необратимой сорбции ионы поглощаются поверхностью коллоида и образуют прочное химическое соединение (хемосорбция). В результате последующей кристаллизации возникают минералы ферванит (образующийся в бурых железняках, сорбировавших ванадат-ион), ферримолибдат, фосфаты железа и др.

*Неполярная сорбция* — поглощение из раствора целых молекул, например газов и паров, молекул органических веществ. В зоне гипергенеза многие глинистые минералы содержат органические молекулы, сорбированные из растворов.

**Сорбционные барьеры (G).** Они возникают на контакте вод с сорбентами. Из вод могут сорбироваться и концентрироваться в глинах и других сорбентах Ca, K, Mg, P, S, Rb, V, Cs, Zn, Ni, Cu, Co, Pb, U, As, Mo, Hg, Ra и другие элементы.

Сорбционные барьеры очень характерны для морских и озерных илов, краевых зон болот (торф), почв и кор выветривания, для контакта глин и песков в водоносных горизонтах. В гидротермальных системах сорбционный барьер имеет также важное значение, однако изучены эти процессы слабее, чем в зоне гипергенеза.

Существенно, что коллоиды сорбируют ионы при их концентрации в водах, не достигающей произведения растворимости. Li, Rb, Tl и другие редкие элементы не образуют насыщенных растворов, и для них сорбция является важным путем перехода из раствора в твердую фазу (другой не

менее важный путь — поглощение живым веществом).

За счет сорбции происходит обогащение глин, гидроокислов марганца, гумусовых веществ медью, никелем, кобальтом, барием, цинком, свинцом, ураном, таллием и другими металлами. Поэтому коллоидные минералы богаты примесями. Сорбция в зоне гипергенеза выполняет функцию, аналогичную изоморфизму, который в зоне гипергенеза играет меньшую роль, чем в магматических и гидротермальных процессах.

**Вторичные сорбционные ореолы рассеяния.** При фильтрации растворов, содержащих рудные элементы, через суглинки, глины и другие рыхлые отложения, содержащие коллоиды, образуются вторичные сорбционные ореолы рассеяния. При этом концентрация элементов часто не сопровождается образованием рудных минералов.

Сорбция зависит от состава глинистых минералов. В минералах каолинитовой группы возможность накопления металлов ограничена. Минералы группы монтмориллонита легко поглощают рудные элементы и в ореоле рассеяния возникают значительные концентрации металлов, обнаруживаемые при геохимических поисках.

Важную роль в качестве сорбентов играют гидроокислы Fe и Mn. На многих полиметаллических месторождениях наблюдаются безминеральные формы Pb, Zn, Mo, концентрирующиеся в гидроокислах (до 1% Pb, Cu и т. д.).

Глинистые отложения, перекрывающие рудные тела Cu, Mo, Pb, Zn и других металлов, иногда содержат с поверхности (в почвах) повышенные количества сорбированных металлов. На Урале, Алтае и в других рудных провинциях были обнаружены поверхностные ореолы Mo, Cu, Ba, Ag, Pb, Ni, Co и других элементов в почвах, кайнозойских глинах, перекрывающих медноколчеданные палеозойские руды, залегающие на глубине нескольких десятков метров. Медно-никелевое оруденение в докембрии Русской платформы обнаруживается даже при мощности перекрывающих отложений 100—140 м (рис. 35). При валовом анализе почв такие «наложенные» аномалии часто не выявляются, но при обработке почв слабыми кислотами, содой или другими реактивами их удается установить (С. П. Албул, Л. В. Антропова, Г. Ф. Ларионов, Ю. Е. Сает и др.). В связи с этим разработаны особые варианты литохимических поисков — сорбционно-солевой метод, почвенно-гидрохимическая съемка и т. д. (в зависимости от способа извлечения сорбированных элементов).

Механизм образования вторичных наложенных ореолов недостаточно выяснен. Возможно, что они образуются при медленном движении пленочных (поровых) вод вверх от рудной залежи. Не исключается и диффузионный генезис.

## ИОННЫЙ ОБМЕН

Еще в прошлом столетии было установлено, что цеолиты, почвы, илы, глины способны поглощать ионы из растворов. Общее представление об этом процессе дает следующий опыт (рис. 36). Если промывать водой на воронке незасоленную глину, то некоторое количество ионов кальция и магния перейдет в фильтрат. Однако это количество будет крайне невелико — не более сотых долей процента от массы породы. Если вместо воды для промывания осадка применить раствор какой-нибудь соли, например NaCl, то количество хлора в фильтрате почти не изменится, содержание натрия уменьшится и появятся кальций и магний в количестве, эквива-

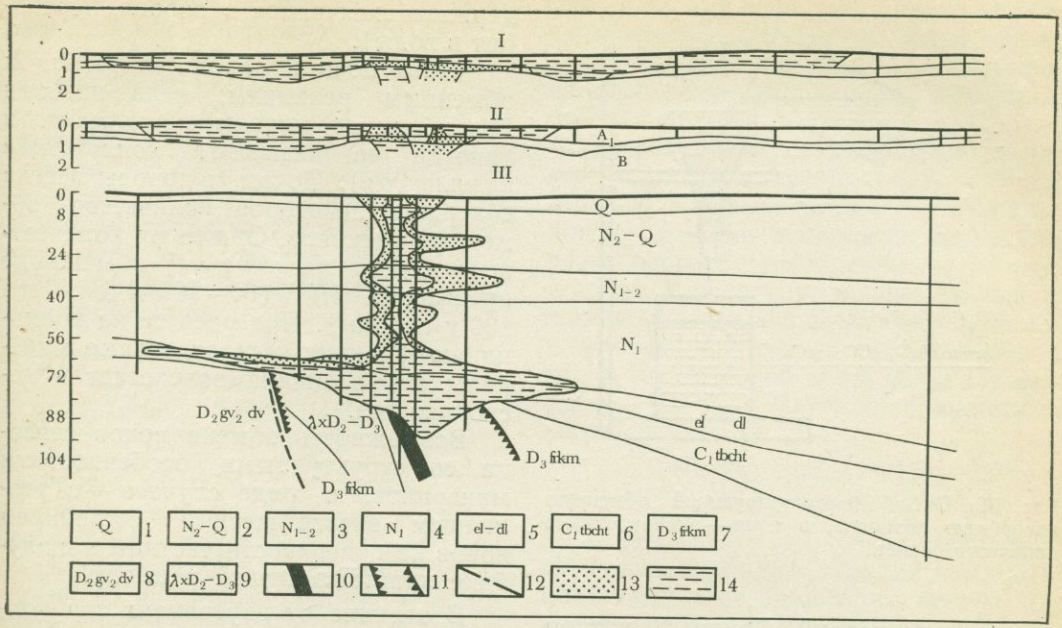



Рис. 35. Эпигенетические экзогенные ореолы суммы тяжелых металлов в перекрывающей толще полиметаллического месторождения Рудного Алтая (по Ю. Е. Саету):

*I—II* — ореолы в почвах (*I* — в органо-минеральной форме, *II* — солевые ореолы), *III* — солевые ореолы в перекрывающих отложениях; *1—4* — неоген-четвертичные отложения (*1* — лессовидный покровный суглинок, *2* — бурые легкие глины, *3* — шоколадные тяжелые глины, *4* — сероцветные и зеленоцветные глины, загипсованные), *5* — переотложенные пестроцветные глинистые продукты древней коры выветривания, *6* — бухтарминская свита (известняки, алевролиты, песчаники, гравелиты), *7* — каменевская свита (глинистые алевролиты с прослоями песчаников, туфов и туффитов кислого состава), *8* — давыдовская свита (кварцевые альбитофиры, лавобрекчии и вулканические брекчии альбитофиров, туфы кислого состава), *9* — верхнеживетский — нижнефранский субвулканический комплекс (кварцевые альбит-порфиры), *10* — окисленное рудное тело, *11* — зона развития первичных ореолов, *12* — тектоническое нарушение, *13* — ореолы с 85%-ной вероятностью, *14* — ореолы с 99%-ной вероятностью, *A*, *B* — почвенные горизонты

лентном исчезнувшему натрию. Следовательно, глина поглотила натрий и взамен выделила в раствор эквивалентное количество кальция и магния, т. е. глины способны обменивать ионы.

Правильное истолкование ионного обмена и, что особенно важно, его приложение к природным процессам было дано выдающимся советским ученым К. К. Гедройцем (1872—1932). Серией блестящих экспериментов он доказал, что каждая почва, глина, всякая мелкоземистая порода содержит катионы, которые не растворяются в дистиллированной воде, но переходят в раствор нейтральной соли. Часть катионов нейтральной соли поглощается твердой фазой. Обмен протекает в эквивалентных количествах. Количество аниона нейтральной соли в большинстве случаев не меняется.

Катионы твердой фазы, способные обмениваться на катионы раствора, получили название *обменных катионов*. Они связаны преимущественно с коллоидной частью почв и пород.

Наиболее энергично поглощаются многовалентные катионы, т. е. энергия поглощения $R^{3+} > R^{2+} > R^{+}$. Среди ионов с одинаковой валентностью энергия поглощения растет с ростом атомной массы и радиуса иона ($Li < Na < K < Rb < Cs$ и т. д.). Поэтому калий поглощается коллоидами энер-

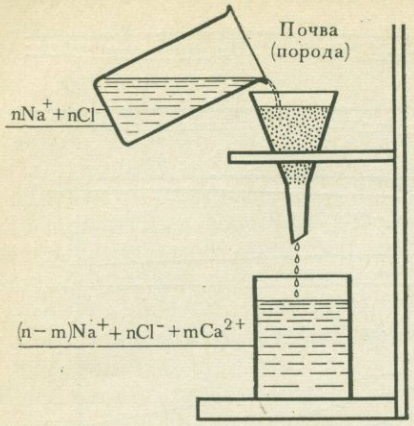



Рис. 36. Опыт, демонстрирующий обменную адсорбцию катионов, $n$ и $m$ — эквивалентные количества ионов

гичнее, чем натрий. Крупный катион уранил ($UO_2^{2+}$) легко сорбируется гидроокислами железа, бурым углем, фосфоритами, каолинитом и монтмориллонитом. Неминеральную форму нахождения урана во многих глинах, углях некоторые авторы объясняют именно сорбцией его из природных вод. Венгерский ученый А. Салаи установил, что при pH=3—7 гумус адсорбирует уран из очень разбавленных растворов. Так, при концентрации урана $1 \cdot 10^{-5}$ г/л его содержание в торфе может составить 0,01%. Торф, допплерит адсорбируют до 10% урана.

Обменная сорбция подчиняется закону действия масс: она тем интенсивнее, чем выше концентрация катионов в водах.

Обменные катионы либо появляются при выветривании минералов на месте, в результате перехода катионов из необменного состояния в обменное, либо за счет поглощения катионов из вод, мигрирующих через толщу пород (при этом происходит обменная реакция и часть обменных катионов, содержавшихся ранее в породе, переходит в воды).

Часть почв и пород, способная к обменным реакциям, была названа Гедройцем *поглощающим комплексом* (иногда ее называют *коллоидным комплексом*). Почвы и породы всегда содержат некоторое количество обменных катионов. Общее их количество (*емкость поглощения*) обычно не превышает 1% (60—70 ммоль на 100 г породы). При расчете на коллоидную фракцию или отдельные минералы эта величина возрастает в несколько раз.

Возможность обмена ионов связана со структурными особенностями минералов, в ряде случаев — с различным энергетическим состоянием ионов на поверхности частицы и в глубине кристаллической решетки.

В отличие от внутренних зон коллоидной частицы электрические заряды на ее поверхности не полностью нейтрализованы соседними ионами. В результате поверхность частицы приобретает электрический заряд — отрицательный или положительный.

В земной коре преобладают отрицательно заряженные коллоиды — глинистые минералы, органические вещества гумусового ряда, гель кремнекислоты, гидроокислы марганца и др. Они способны поглощать из раствора катионы, которые сравнительно слабо связываются поверхностью и могут обмениваться на другие катионы. Помимо $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, $Na^+$, $Rb^+$, $Cs^+$, $Li^+$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Ra^{2+}$ сорбируются и тяжелые металлы — $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Ag^+$, $Hg^{2+}$ и др.

Менее распространены в земной коре положительно заряженные коллоиды, способные обменивать анионы. К ним относятся гидроокислы Al, Fe, Ti, Zr и др. В числе обменных анионов установлены $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$ и др. В осадочных железных рудах нередко

обнаруживаются повышенные количества P, V, As, сорбированные положительно заряженными гелями гидроокислов железа.

Рассмотрим некоторые обменные реакции.

Если сульфатно-кальциевые (или магниевые) подземные воды мигрируют среди глинистых пород морского происхождения, обычно содержащих обменный натрий, наблюдается следующая реакция:

$$\textit{Глина} = 2Na^+ + CaSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + \textit{глина} = Ca^{2+}$$

$$\textit{Глина} = 2Na^+ + MgSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + \textit{глина} = Mg^{2+}$$

Символом глина = Ca обозначена глина, содержащая обменный кальций, глина = Mg — магний.

Постепенно весь обменный натрий переходит из глин в раствор, воды из сульфатно-кальциевых (магниевых) превращаются в сульфатно-натриевые, а поглощающий комплекс из типично морского натриевого становится типично континентальным — кальциево-магниевым.

Возможны и обратные реакции: сульфатно-натриевые воды, мигрируя среди горных пород, поглощающий комплекс которых насыщен кальцием, обменивают натрий на обменный кальций породы. Кальций, соединяясь с сульфат-ионом раствора, образует гипс — труднорастворимую соль, выпадающую в осадок. Таково происхождение некоторых гипсовых аккумуляций в глинах и почвах:

$$\textit{Глина} = Ca^{2+} + 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows \textit{глина} = 2Na^+ + \underbrace{CaSO_4 \cdot 2H_2O}_{\downarrow\ \textit{гипс}}$$

В земной коре широко распространены коллоидные гидроокислы марганца в виде черных примазок, конкреций, порошков и т. д. (псиломелан — $MnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ и другие минералы). В них нередко обнаруживаются Ni, Co, Cu, Zn, Hg, Au, Ba и другие катионогенные элементы, адсорбированные гелем гидроокиси марганца, имеющим отрицательный заряд.

В илах озер среди обменных катионов обычно преобладают $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$. В соленых озерах, отшнуровавшихся от моря, в процессе испарения резко повышается содержание натрия и хлора в воде и уменьшается содержание сульфат-иона за счет выпадения гипса. Наступает такой момент, когда $Na^+$ озерной воды начинает вытеснять $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$, находящиеся в озерных илах:

$$\textit{Ил} = Ca^{2+} + 2Na^+ \rightleftarrows \textit{ил} = 2Na^+ + Ca^{2+};$$

$$\textit{Ил} = Mg^{2+} + 2Na^+ \rightleftarrows \textit{ил} = 2Na^+ + Mg^{2+}.$$

В результате в иле накапливается обменный натрий, а кальций и магний поступают в озерную воду, состав которой становится хлоркальциевым или хлормагниевым.

Следовательно, поглощающий комплекс является потенциальным источником катионов (и реже анионов), которые в ходе различных геохимических процессов сравнительно легко и быстро мобилизуются и переводятся в раствор. Поэтому, хотя обменные катионы и входят в состав твердой фазы, они обладают значительно большей миграционной способностью, чем необменные. Иначе говоря, в каждой глине, в каждой почве необходимо различать две категории катионов: одни легко переходят в раствор и способны участвовать в реакциях — обменные катионы, а другие прочно закреплены в узлах кристаллических решеток и могут переходить в раствор лишь в результате разрушения минералов в ходе длительных процессов выветривания (переход в раствор калия, натрия, кальция полевых шпатов, калия и магния слюд и т. д.).

Между катионами вод и обменными катионами пород наблюдается об-

ратная связь, и по составу обменных катионов можно судить о составе природных вод и наоборот. Так, если поглощающий комплекс насыщен кальцием и магнием, то циркулирующие по этим породам воды будут иметь нейтральную или слабощелочную реакцию и кальциевый состав (гидрокарбонатно-кальциевые или сульфатно-кальциевые воды). Если поглощающий комплекс содержит водородный ион и ион алюминия, то грунтовые воды имеют слабокислую реакцию, и содержание кальция в них значительно меньше. Если породы содержат обменный натрий и не содержат легкорастворимые соли, то воды содержат некоторое количество соды и т. д. Кальциевые воды способствуют насыщению поглощающего комплекса кальцием, натриевые воды — натрием и т. д.

Способность к ионному обмену характерна не только для коллоидов; известна она и у макрокристаллических силикатов. Еще в XIX в. подобные свойства были обнаружены у цеолитов — анальцима, шабазита, гарматома, гейландита, натролита и др. В кристаллической решетке этих минералов часть $Si^{4+}$ замещена на $Al^{3+}$, недостающий положительный заряд компенсирован катионами щелочных и щелочноземельных металлов, которые не связаны со строго определенным положением в решетке и способны к обмену.

По Н. Ф. Челищеву, в гидротермальных и надкритических условиях к ионному обмену способны полевые шпаты, фельдшпатиды, слюды, некоторые титано- и цирконосиликаты, танталониобаты, сульфиды и другие минералы.

Эксперименты при $t=400—500°C$ и давлении $10^5$ кПа показали, что $Na^+$ и $K^+$ санидина (полевой шпат) и нефелина могут взаимно замещаться. Максимальная обменная емкость калиевого полевого шпата составила 347 мг·экв на 100 г. Ионный обмен $K^+$, $Li^+$, $Na^+$, $Rb^+$, $Cs^+$ установлен в опытах на поллуците, содумене, слюдах. Возможность ионного обмена в этих условиях была доказана также для апатита ($Ca^{2+}$, $Na^+$, $Sr^{2+}$, $La^{3+}$, $Y^{3+}$), пирохлора ($Na^+$, $Ca^{2+}$, $La^{3+}$, $Y^{3+}$), сфалерита ($Zn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Cd^{2+}$).

Предполагается, что для осуществления ионно-обменных реакций необходимы «активные центры обмена», связанные с дефектами в кристаллической решетке, существованием в ней полостей и каналов (в них располагаются обменные катионы).

Апатиты, слюды и глинистые минералы способны обменивать и анионы.

С ионным обменом связывают альбитизацию калиевых полевых шпатов, нефелинизацию, гранитизацию гнейсов и другие процессы метасоматоза.

Итак, с ростом температуры ионный обмен становится возможным у таких минералов, как полевые шпаты и фельдшпатиды. Рост давления уменьшает обменную емкость. Предполагают, что именно рост давления ограничивает возможность ионного обмена глубинами первых километров от земной поверхности.

Обмен ионов часто носит изоморфный характер, поэтому говорят об *ионно-обменном изоморфизме*, развивающемся эпигенетически, в результате обработки минерала термальными поровыми растворами (изоморфизм, о котором шла речь в гл. 6, возникал в момент кристаллизации минерала из магмы).

Наиболее отчетливо ионно-обменный изоморфизм выражен у каркасных алюмосиликатов, где часть ионов $Si^{4+}$ заменена на $Al^{3+}$ (обменные катионы компенсируют разницу в зарядах). К обмену способны крупные низковалентные катионы, т. е. катионы с низкими энергетическими константами ($Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$ и т. д.). Вы-

соковалентные элементы с малыми радиусами (большими *ЭК*) не участвуют в ионном обмене ($Si^{4+}$, $Al^{3+}$, $P^{5+}$, $Ti^{4+}$, $Zr^{4+}$, $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ и другие элементы, образующие устойчивые комплексные анионы с кислородом).

Ионно-обменные свойства минералов используются в нефтеперерабатывающей, красильной, пищевой, энергетической и других отраслях промышленности. Цеолиты и другие минералы являются хорошими «молекулярными ситами», с помощью которых очищают сточные воды, разделяют молекулы разного размера (например, бензины и другие органические жидкости на фракции), смягчают воду и т. д.

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И ЩЕЛОЧНО-КИСЛОТНЫЕ УСЛОВИЯ ВОД

В геохимии природные воды нас интересуют главным образом как среда миграции химических элементов. С этих позиций роль многих параметров, имеющих ведущее значение при оценке вод как источника питьевого и технического водоснабжения (общая минерализация, ионный состав и др.), становится второстепенной. Определяющее влияние на миграцию большинства элементов, в том числе рудных, оказывают окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия вод.

**Окислительно - восстановительные условия вод.** Каждый водный раствор характеризуется определенной величиной окислительно-восстановительного потенциала, обозначаемого символом Eh, который, как и pH, можно определять с помощью потенциометра или колориметрически. Eh может быть определен и для условий окисления и восстановления определенного элемента или иона.

Потенциалы окисления металлов определяют с помощью гальванического элемента. Окислительно-восстановительная реакция в нем в наибольшей степени приближается к обратимой, а производимая работа равна максимальной работе химической реакции $A$ или ее изобарному потенциалу с обратным знаком ($A=-\Delta Z$).

Работа, совершаемая в гальваническом элементе, равна произведению электродвижущей силы $E$ на количество прошедшего электричества $nF$ (где $n$ — заряд иона, а $F$ — постоянная Фарадея). Отсюда $\Delta Z=-nFE$, но

$$\Delta Z = RT \ln \frac{a_R'^{k} \cdot a_S'^{l}}{a_B'^{n} \cdot a_C'^{m}} - RT \ln K$$

или

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a'_S \cdot a'^{l}_S}{a_B'^{n} \cdot a_C'^{m}} + \frac{RT}{nF} \ln K.$$

Если исходные активности равны единице, то первый член уравнения превращается в ноль. Такая электродвижущая сила именуется *стандартной* и обозначается $E_0$ (*стандартный потенциал*):

$$E_0 = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{\Delta Z_0}{nF}.$$

Каждый гальванический элемент состоит из двух «полуэлементов», включающих по одному электроду, однако разности потенциалов, характерные для отдельных электродов, определять невозможно. Зная электродвижущую силу всей цепи и принимая потенциал какого-либо электрода за ноль, можно определить условный потенциал любого другого электрода относительно данного — стандартного. Таким стандартным электродом в физической химии принято считать водородный электрод. Потенциал перехода газообразного водорода в ионную форму при $t=25°C$ и давлении в 101 325 Па

считается нулевым: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$, где $e$ обозначает электрон. Тогда, зная электродвижущую силу гальванических элементов с водородным электродом, можно рассчитать стандартный потенциал другого электрода гальванического элемента. Рассчитаем для примера стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_0$ окисления металлического цинка $Zn^0 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e$. Стандартный изобарный потенциал этой реакции равен:

$$\Delta Z^{\circ}_{\text{реак}} = \Delta Z^{\circ} Zn^{2+} - \Delta Z^{\circ} Zn^0.$$

Из справочника по физической химии узнаем, что $\Delta Z^0$ для $Zn^{2+}$ составляет (—35,184), $\Delta Z^0$ для металлического цинка равно нулю. Поэтому $\Delta Z^0_{\text{реак}}$ равно (—35,184). Теперь определим $E_0$ из формулы $\Delta Z^0 = nFE_0$, где $n=2$, так как цинк двухвалентен:

$$E_0 = \frac{\Delta Z}{nF} = \frac{-35{,}184}{2 \cdot 23{,}052} = -0{,}763 \text{ В}.$$

Таким образом, окисление цинка при температуре 25°С и pH раствора, равном 0, происходит при стандартном потенциале $E_0 = -0{,}763$ В.

Ниже приведены стандартные электродные окислительно-восстановительные потенциалы ($E_0$) для ряда металлов и ионов[1] (в вольтах):

*Для условий сильнокислой среды (pH=0)*

| | $E_0$ | | $E_0$ |
|---|---|---|---|
| $Na^0 \rightarrow Na^+ + e$ | —2,71 | $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e$ | +0,167 |
| $Ca^0 \rightarrow Ca^{2+} + 2e$ | —2,87 | $U^{4+} \rightarrow UO_2^{2+} + 2e$ | +0,334 |
| $Al^0 \rightarrow Al^{3+} + 3e$ | —1,67 | $Cu^0 \rightarrow Cu^{2+} + 2e$ | +0,337 |
| $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ | —0,763 | $V^{3+} \rightarrow V^{4+} + e$ | +0,40 |
| $Cr^0 \rightarrow Cr^{3+} + 3e$ | —0,74 | $Cu \rightarrow Cu^+ + e$ | +0,521 |
| $Ga^0 \rightarrow Ga^{3+} + 3e$ | —0,53 | $2I^- \rightarrow I_2 + 2e$ | +0,535 |
| $U^{3+} \rightarrow U^{4+} + e$ | —0,61 | $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ | +0,771 |
| $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ | —0,44 | $Ag \rightarrow Ag^+ + e$ | +0,799 |
| $Cd^0 \rightarrow Cd^{2+} + 2e$ | —0,403 | $Rh \rightarrow Rh^{3+} + 3e$ | +0,8 |
| $In^0 \rightarrow In^{3+} + 3e$ | —0,342 | $Pd \rightarrow Pd^{2+} + 2e$ | +0,987 |
| $Tl^0 \rightarrow Tl^+ + e$ | —0,336 | $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$ | +1,28 |
| $Co^0 \rightarrow Co^{2+} + 2e$ | —0,277 | $V^{4+} \rightarrow V^{5+} + e$ | +1,24 |
| $Ni^0 \rightarrow Ni^{2+} + 2e$ | —0,25 | $Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-}$ | +1,33 |
| $Sn^0 \rightarrow Sn^{2+} + 2e$ | —0,136 | $Pb^{2+} \rightarrow PbO_2$ | +1,45 |
| $Pb^0 \rightarrow Pb^{2+} + 2e$ | —0,126 | $Au \rightarrow Au^{3+} + 3e$ | +1,51 |
| $H_2^0 \rightarrow 2H^+ + 2e$ | ±0,00 | $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$ | +1,52 |
| $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e$ | +0,15 | $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} + e$ | +1,82 |

*Для условий сильнощелочной среды (pH=14)*

| | $E_0$ |
|---|---|
| $Ca^0 + 2OH^- \rightarrow Ca(OH)_2 + 2e$ | —3,03 |
| $Al^0 + 4OH^- \rightarrow H_2AlO_3^- + H_2O + 3e$ | —2,35 |
| $Th^0 + 4OH^- \rightarrow Th(OH)_4 + 4e$ | —2,48 |
| $Zn^0 + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e$ | —1,245 |
| $Cr^0 + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3 + 3e$ | —1,3 |
| $Fe^0 + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e$ | —0,877 |
| $Cd^0 + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 + 2e$ | —0,809 |
| $Co^0 + 2OH^- \rightarrow Co(OH)_2 + 2e$ | —0,73 |
| $Ni^0 + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 + 2e$ | —0,72 |
| $Fe(OH)_2 + (OH)^- \rightarrow Fe(OH)_3 + e$ | —0,56 |
| $Cr(OH)_3 + 5OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e$ | —0,13 |
| $Mn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow MnO_2 + H_2O + 2e$ | —0,05 |
| $Co(OH)_2 + OH^- \rightarrow Co(OH)_3 + e$ | +0,17 |
| $I^- + 6OH^- \rightarrow IO_3^- + 3H_2O + 5e$ | +0,26 |
| $MnO_2 + 4OH^- \rightarrow MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e$ | +0,60 |

В различных системах земной коры окисление и восстановление, как правило, протекают при значениях окислительно-восстановительного потенциала, отличных от $E_0$. Нестандартные потенциалы Eh отвечают самым различным условиям давления, температуры, реакции (pH) и концентрации. Их можно рассчитать на основе термодинамических уравнений (с. 77—80). Хотя конкретные значения Eh сильно отличаются от стандартных $E_0$, их соотношения для разных элементов нередко выдерживаются. Например, $E_0$ реакции окисления $Fe^{2+}$ в $Fe^{3+}$ в сильнокислой среде (+0,771 Вт) значительно выше, чем $E_0$ окисления $Cu^+$ до $Cu^{2+}$ (+0,167 Вт), т. е. одновалентная медь окисляется «легче» (в менее окислительных условиях), чем двухвалентное железо.

В нестандартных условиях, т. е. при различных pH, температуре и кон-

[1] Приведенные знаки у величин потенциалов приняты в СССР и Европе. В США принята обратная система знаков, что следует учитывать при чтении американской литературы.

центрации значения Eh для обеих реакций будут разными, но одновалентная медь будет окисляться легче двухвалентного железа, т. е. при более низком Eh. Поэтому величины стандартных потенциалов $E_0$ часто можно использовать для геохимических построений. Так, щелочные и щелочноземельные металлы (Na, K, Ca) обладают низкими стандартными и нестандартными потенциалами ($E_0$ и Eh), они легко теряют валентные электроны (значительно легче водорода) и переходят в состояние положительно заряженного катиона. Эти элементы являются сильными восстановителями, они разлагают воду, выделяя из нее водород. В условиях земной коры щелочные и щелочноземельные элементы легко вступают в химические соединения, поэтому мы не знаем самородных натрия, калия, магния и т. д. Золото и палладий, наоборот, с большим трудом отдают свои валентные электроны (их потенциалы положительные), с трудом вступают в химические соединения и находятся преимущественно в самородном состоянии. Остальные элементы занимают промежуточное положение.

С ростом температуры $E_0$ изменяется, и в гидротермальных растворах реакции окисления и восстановления протекают при иных значениях потенциалов. Например, если стандартный потенциал окисления $Fe^{2+}$ до $Fe^{3+}$ при 25°C равен +0,771 В (в сильнокислой среде), то при 50°C — уже +0,800 В, а при 200°C равен +0,97 В. Аналогично при 25°C потенциал восстановления $Cu^{2+}$ до $Cu^{+}$ равен +0,159 Вт, а при 200°C — уже +0,30 В. Следовательно, с повышением температуры расширяется поле существования восстановленных форм элементов ($Fe^{2+}$, $Cu^{+}$) за счет окисленных ($Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$).

На величину Eh природных вод влияют свободный кислород, сероводород, трех- и двухвалентное железо, двух- и четырехвалентный марганец, трех- и пятивалентный ванадий, органические соединения, водород и другие «потенциалзадающие компоненты».

Данные о Eh природных вод позволяют судить о миграционной способности отдельных элементов, в частности, об их концентрации и рассеянии. И, наоборот, если установлена миграция хотя бы одного элемента с переменной валентностью, то можно говорить о величине окислительно-восстановительного потенциала вод, а следовательно, и о миграции в них других элементов. Так, например, низкая величина Eh в северных болотах, некоторых подземных водах определяет возможность миграции в них железа в форме $Fe^{2+}$. Кислородные почвенные и грунтовые воды степей и пустынь неблагоприятны для миграции железа, так как последнее в них находится только в форме $Fe^{3+}$, образующего труднорастворимые минералы.

В природных водах Eh обычно колеблется от +0,7 до —0,5 В. Поверхностные кислородные воды и грунтовые воды, содержащие свободный кислород, чаще всего характеризуются более узким интервалом Eh от +0,150 до +0,700 В.

Трещинно-грунтовые воды изверженных пород даже на глубине 250—300 м имеют Eh более 0. Для подземных вод, связанных с битуминозными породами и нефтяными залежами, Eh значительно ниже 0 (местами до —0,5 В). В этих условиях развиваются процессы восстановления $SO_4^{2-}$, $Fe^{3+}$ и других ионов.

Для каждого элемента окислительная и восстановительная среда характеризуется различным Eh. Например, при Eh, равном 0,7 В, сильнокислая среда восстановительна для трехвалентного железа ($Fe^{3+}$ переходит в $Fe^{2+}$) и окислительна для $Cu^{2+}$, так

как для восстановления последней в кислой среде необходим более низкий Eh.

**Электрохимические процессы.** Большинство сульфидов, магнетит, графит, арсениды и некоторые другие минералы обладают электронной проводимостью, на их границе с природными водами возникает скачок потенциала.

В сульфидных рудах обычно присутствует несколько минералов, имеющих разные электродные потенциалы. При соприкосновении таких руд с водой образуются микрогальванические пары, электродвижущая сила которых может достигать 0,3—0,4 В. При этом минерал с более высоким потенциалом играет роль катода, а с меньшим — анода:

*На катоде* $MeS + 2\bar{e} \rightarrow Me^0 + S^{2-}$

*На аноде* $MeS - 2\bar{e} \rightarrow Me^{2+} + S^0$

В зависимости от pH вод $S^{2-}$ трансформируется в $H_2S$ и $HS^-$, а ионы $Me^{2+}$ переходят в раствор.

По Г. Б. Свешникову, в нормальном растворе KCl электродные потенциалы сульфидов приобретают следующие значения (в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду и в присутствии воздуха):

| | |
|---|---|
| Марказит . . . . . | +0,56 |
| Пирит . . . . . | +0,42; +0,48 |
| Халькопирит . . . . | +0,42 |
| Пентландит . . . . | +0,22 |
| Сфалерит (марматит) | +0,12 |
| Молибденит . . . . . | +0,14 |

В связи с этим в рудах, содержащих халькопирит и пентландит, катодом будет халькопирит, а анодом — пентландит. В результате гальванических реакций в первую очередь растворится никель. Поэтому на Норильском месторождении в надмерзлотных водах содержание никеля значительно выше, чем меди, хотя в пирротин-халькопирит-пентландитовых рудах преобладает медь (С. Л. Шварцев).

Если в рудах наблюдается ассоциация пирита, халькопирита, галенита и сфалерита, раствор обогащается Pb и Zn, в то время как Cu и Fe практически не растворяются (пирит и халькопирит являются катодом, а галенит и сфалерит — анодом). По Н. М. Рассказову, в смесях арсенидов и сульфидов Co и Ni арсенидов энергично переходят в раствор, а Fe и Pb сульфидов почти не растворяются. Подобное «электрохимическое растворение сульфидов и арсенидов» возможно и в бескислородной среде, т. е. глубже зоны окисления сульфидных руд. В результате на месторождениях возникают «электрохимические водные ореолы рассеяния металлов», обнаружение которых позволяет выявлять глубокозалегающие рудные тела, в том числе и не имеющие выхода на земную поверхность.

Электрохимическими процессами объясняют образование зоны вторичного обогащения сульфидных руд, различную податливость сульфидов к окислению, образование вторичных газовых ореолов рассеяния и т. д.

Л. К. Яхонтова предложила использовать некоторые гипергенные минералы в качестве «минералогических потенциометров и pH-метров» (пара железистые арсенит — арсенат указывает на pH, равный 5—6 и Eh 0,1—0,2 В и т. д.).

Электрохимические явления возникают при любой миграции вод через горные породы и почвы. По И. С. Гольдбергу, это один из важных факторов выветривания минералов диэлектриков (не обладающих проводимостью), причем катионы выносятся в определенной последовательности (Ca энергичнее Mg и т. д.). В теллурических электрических полях происходит перераспределение металлов: вынос из вмещающих пород и осаждение на геохимических барьерах с

образованием руд. На участках ряда рудных месторождений обнаружены отрицательные аномалии во вмещающих породах. Эти аномалии являются прямыми поисковыми признаками руд.

Представления об электрохимическом растворении положены в основу метода поисков руд путем частичного извлечения металлов под действием постоянного электрического тока (метод ЧИМ — Ю. С. Рысс). Извлечение подвижных форм металлов осуществляется электрохимическим путем из большой массы породы. Сконструирована специальная передвижная станция, которая позволяет фиксировать на земной поверхности вторичные ореолы рассеяния рудных месторождений при залегании рудных тел под толщей перекрывающих аллохтонных отложений мощностью более 100 м.

**Окислительно - восстановительные обстановки природных вод.** Они зависят от содержания в воде свободного кислорода, водорода, сероводорода и других газов. Важную роль играют и некоторые ионы ($Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $S^{2-}$, $HS^-$, $H^+$, $OH^-$ и др.), а также молекулы органических веществ.

Для *окислительных условий* (ультраокислительных, окислительных и слабоокислительных) характерно присутствие в водах свободного кислорода или других сильных окислителей. Железо, медь, сера и ряд других элементов находятся в высоких степенях окисления ($Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$, $S^{6+}$ и др.). В зоне окисления сульфидных месторождений в среде с pH 1—2 железо может быть и в двухвалентной форме.

Осадочные горные породы, сформировавшиеся в окислительных условиях, обычно имеют красную, бурую и желтую окраску. В зоне гипергенеза в условиях щелочной среды Eh может лишь незначительно превышать 0, обычно $Eh > 0{,}15$ В (и до 0,7 В). В кислой среде нижний предел окислительной обстановки характеризуется Eh, превышающим 0,4 В (т. е. Eh, равный 0,15—0,4 В, соответствует восстановительным условиям).

Приведенные величины характерны для равновесных условий. Однако в земной коре, особенно в зоне гипергенеза, широко распространены неравновесные системы, в которых возможны термодинамически неустойчивые ассоциации окислителей и восстановителей (например, $O_2$ и $H_2S$ в некоторых термальных источниках или кислород и органические кислоты в речных водах болотистых низменностей). В этом случае показателем окислительной геохимической обстановки служит свободный кислород. Если свободный кислород отсутствует, то показателем окислительных обстановок является трехвалентное железо.

Главным критерием восстановительных обстановок служит двухвалентное состояние железа и отсутствие свободного кислорода. Eh в зоне гипергенеза обычно ниже +0,4 В в кислой среде и ниже 0,15 В — в щелочной. Существенны не только низкая величина Eh и наличие $Fe^{2+}$, но также и присутствие других восстановителей, особенно $H_2S$ и его производных. Если в водах имеется $HS^-$ и $S^{2-}$, то большая группа халькофильных (Cu, Pb, Zn, Ag и т. д.) и сидерофильных (Fe, Ni, Co и т. д.) элементов может осаждаться с образованием нерастворимых сульфидов. При отсутствии $H_2S$ и его производных ($HS^-$, $S^{2-}$) многие из названных элементов в кислой среде легко мигрируют. Поэтому выделяют два основных типа восстановительных обстановок: сероводородную и бессероводородную.

*Восстановительная сероводородная обстановка* характеризуется присутствием в водах $H_2S$, $HS^-$, местами $S^{2-}$. Железо и многие другие металлы часто не мигрируют, так как образуют труднорастворимые сульфиды. Веду-

щие соединения — сероводород, частично углеводороды. Эта обстановка отмечена преимущественно щелочными условиями, величина Eh часто ниже 0, местами она составляет —0,5; —0,6 В. Сероводородная обстановка характерна как для гипергенных, так и для гидротермальных систем. В последних возможна миграция металлов в форме гидросульфидных комплексов. Цвет пород — черный, серый, зеленый и т. д.

*Восстановительная бессероводородная обстановка* также характерна для гипергенных и гидротермальных систем. Показателями восстановительной среды служат метан и прочие углеводороды, местами другие растворенные органические соединения, двухвалентное железо, водород. В этой обстановке легко мигрируют многие металлы, часто в форме органических комплексов. Окраска горных пород белая, сизая, серая, зеленая. В зоне гипергенеза такая обстановка называется *глеевой* (с. 221).

Как видим, геохимические различия в пределах восстановительной обстановки не столько связаны с величиной Eh, сколько с природой восстановителя — наличием или отсутствием сероводорода и его производных ($HS^-$, $S^{2-}$). При одной и той же величине Eh и pH геохимические условия могут быть резко различными.

При резкой смене восстановительных условий на окислительные возникает *окислительный барьер А* (кислородный и др.). Он возникает и при смене резковосстановительных условий слабовосстановительными или слабоокислительных — резкоокислительными, т. е. при резком повышении Eh вод. При резком понижении Eh возникают *восстановительные барьеры*, которые могут быть *сероводородными* (*сульфидными — В*) и *бессероводородными — С* (в зоне гипергенеза они называются глеевыми).

**Щелочно-кислотные условия вод.** Многие катионогенные элементы образуют наиболее растворимые соединения в кислых средах и менее растворимые — в нейтральных и щелочных. В кислых и слабокислых водах интенсивно мигрируют Ca, Sr, Ba, Ra, Cu, Zn, Cd, $Fe^{2+}$, Mn, Ni и др. В щелочных водах эти элементы слабоподвижны. Анионогенные элементы лучше мигрируют в щелочных водах ($Cr^{6+}$, $Se^{6+}$, $Mo^{6+}$, $V^{5+}$, $As^{5+}$ и т. д.).

С повышением температуры величина ионного произведения воды увеличивается, поэтому в водах с $t=100°C$ нейтральной среде соответствует pH=6,12, а при $t=400°C$ — 5,5. Следовательно, pH=7 будет уже характеризовать щелочное плечо. При $t=0°C$ нейтральный pH равен почти 8,0 (7,97).

Для характеристики водной миграции важное значение имеют pH начала выпадения гидроокислов металлов из разбавленных растворов их солей и произведение растворимости гидроокислов. Для $t=25°C$ эти данные приведены в табл. 6. Осаждение гидроокислов обычно заканчивается при pH на 0,5—1,5 единицы выше, чем pH начала осаждения. Поэтому правильнее говорить об интервале pH осаждения, который для $Mg^{2+}$ составляет 10,5—11, для $Ni^{2+}$ 6,7—8, для $Al^{3+}$ 4,1—6,5 и т. д.

Осаждаемость металлов зависит и от их концентрации в растворе. Например, $Al^{3+}$ при содержании 1 г/л осаждается из раствора с pH=3,6, а при содержании $1 \cdot 10^{-5}$ г/л уже с pH=5,3.

При осаждении металлов могут возникать сравнительно устойчивые коллоидные растворы, повышающие миграционную способность элементов. Существенные коррективы вносятся также сорбцией, образованием комплексных ионов и другими явлениями. Несмотря на это, данные о «pH осаж-

**Таблица 6. pH начала осаждения гидроокислов из разбавленных растворов солей и *ПР* гидроокислов (при 25°С)**

| Гидроокислы | pH | *ПР* | Гидроокислы | pH | *ПР* |
|---|---|---|---|---|---|
| $Sn(OH)_4$ | 2 | $1\cdot10^{-57}$ | $La(OH_3)$ | 8 | $1\cdot10^{-20}$ |
| $Zr(OH)_4$ | 2 | $8\cdot10^{-52}$ | $Be(OH)_2$ | 5,7 | $1\cdot10^{-20}$ |
| $Th(OH)_4$ | 3,5 | $1\cdot10^{-50}$ | $Ni(OH)_2$ | 6,7 | $8{,}7\cdot10^{-19}$ |
| $Co(OH)_3$ | — | $2{,}5\cdot10^{-46}$ | $Cu(OH)_2$ | 5,4 | $1{,}6\cdot10^{-19}$ |
| $Sb(OH)_3$ | 0,9 | $4\cdot10^{-42}$ | $Zn(OH)_2$ | 5,2 | $4{,}5\cdot10^{-17}$ |
| $Fe(OH)_3$ | 2,48 | $4\cdot10^{-38}$ | $Fe(OH)_2$ | 5,5 | $4{,}8\cdot10^{-16}$ |
| $Ga(OH)_3$ | 3,5 | $5\cdot10^{-37}$ | $Pb(OH)_2$ | 6,0 | $7\cdot10^{-16}$ |
| $Al(OH)_3$ | 4,1 | $1{,}9\cdot10^{-42}$ | $Co(OH)_2$ | 6,8 | $1{,}3\cdot10^{-15}$ |
| $In(OH)_3$ | 3,7 | $1\cdot10^{-33}$ | $Mn(OH)_2$ | 9,0 | $4{,}10\cdot10^{-14}$ |
| $Cr(OH)_3$ | 5,3 | $7\cdot10^{-31}$ | $Cd(OH)_2$ | 6,7 | $2{,}3\cdot10^{-14}$ |
| $Ti(OH)_4$ | 1,4—1,6 | $1\cdot10^{-30}$ | $Mg(OH)_2$ | 10,5 | $5\cdot10^{-12}$ |
| $Bi(OH)_3$ | 4,5 | $1\cdot10^{-30}$ | $AgOH$ | 9,0 | $2\cdot10^{-8}$ |
| $Sn(OH)_2$ | 3,0 | $1\cdot10^{-27}$ | $Ce(OH)_3$ | 7,4 | — |
| $Sc(OH)_3$ | 4,9 | $1\cdot10^{-27}$ | $Nd(OH)_3$ | 7 | — |
| $Hg(OH)_2$ | 7,0 | $3\cdot10^{-26}$ | $UO_2(OH)_2$ | 4,2 | — |
| $Y(OH)_3$ | 6,8 | $1\cdot10^{-24}$ | $NbO_2OH$ | 0,4 | — |

дения» в отдельных случаях объясняют особенности миграции элементов. Например, концентрация $Fe^{3+}$ в воде при pH=4 равна $2\cdot10^{-6}$ г/л, т. е. очень мала. Поэтому катион $Fe^{3+}$ существует лишь в очень кислых водах (зона окисления сульфидных месторождений). При повышении pH до четырех железо осаждается в виде гидроокислов. $Al^{3+}$ также существует только в сильнокислых водах, при pH=5 его концентрация понижается до $5\cdot10^{-5}$ г/л. $Co^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Bi^{3+}$, $Sn^{2+}$, $Th^{4+}$, $Zr^{4+}$, $Ti^{4+}$, $Sc^{3+}$ существуют только в очень кислых водах, мало распространенных в земной коре, поэтому данные катионы легко выпадают из природных вод и имеют низкую миграционную способность. Напротив, $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Ag^{+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$ даже при pH=8 могут находиться в водах в значительных количествах ($Ni^{2+}$—$9{,}3\cdot10^{-3}$ г/л; $Co^{2+}$—$1{,}5\cdot10^{-2}$; $Zn^{2+}=2{,}9\cdot10^{-3}$ и т. д.). В природных водах их содержание, как правило, много ниже, и гидроокислы не осаждаются. Осаждение этих металлов связано с образованием нерастворимых сульфидов, фосфатов, арсенатов, карбонатов и т. д. или с сорбцией. Влияние pH здесь может быть лишь косвенным.

Na, K, Ca, Rb, Cs, Sr не образуют гидроокислов в земной коре, и для их осаждения pH вод имеет лишь косвенное значение как фактор, влияющий на сорбцию, растворимость солей и т. д.

Таким образом, при оценке pH вод как фактора миграции металлов необходимо учитывать растворимость гидроокисей и кларки элементов, их содержание в природных водах. Для многих редких элементов роль pH в осаждении гидроокислов незначительна — концентрация этих металлов в водах ниже их содержания в растворе после осаждения гидроокислов.

Образование комплексных анионов сильно изменяет условия осаждения многих металлов. Так, например pH осаждения гидроокисла уранила $UO_2(OH)_2$ составляет 3,8—6,0 (в зависимости от концентрации урана в растворе). Эти данные как будто бы исключают возможность миграции

урана в водах с pH>6. Однако уран в этих водах мигрирует легко, так как образует растворимые карбонатные комплексы, о которых уже говорилось. Для большинства металлов образование комплексных ионов повышает pH осаждения гидроокисла и вообще повышает растворимость.

**Классы вод по щелочно-кислотным условиям.** Можно выделить по крайней мере четыре градации природных вод: сильнокислые, слабокислые, нейтральные и слабощелочные, сильнощелочные. Границы классов по величине pH колеблются в зависимости от температуры. В зоне гипергенеза к *сильнокислым* относятся воды с pH<3. Такая кислотность обычно обязана окислению пирита и других дисульфидов, приводящему к образованию свободной серной кислоты. В сернокислых водах легко мигрирует большинство металлов, в том числе Fe, Al, Cu, Zn и др. В вулканических районах и глубоких горизонтах артезианских бассейнов известны и солянокислые воды. Сильнокислые воды встречаются довольно часто, но на сравнительно небольшом пространстве.

*Кислыми* и *слабокислыми* являются *воды*, pH которых колеблется от 3 до 6,5; их кислотность в основном обусловлена процессами разложения органических веществ и поступлением в воды угольной кислоты, фульвокислот и других органических кислот. Если в горных породах мало сильных катионов, то кислотность не может быть полностью нейтрализована, и в системе господствует кислая среда. В кислых и слабокислых водах легко мигрируют металлы в форме бикарбонатов и комплексных соединений с органическими кислотами. Слабокислые воды исключительно широко распространены в зоне гипергенеза.

*Нейтральные* и *слабощелочные воды* имеют pH от 6,5 до 8,5. Их реакция часто определяется отношением бикарбоната кальция к его карбонату или же бикарбоната к $CO_2$. Они менее благоприятны для миграции большинства металлов, которые здесь осаждаются в форме нерастворимых гидроокислов, карбонатов и других солей. Анионогенные элементы, напротив, мигрируют в них сравнительно легко (Si, Ge, As, V, U, Mo, Se и др.). Такие воды особенно характерны для аридных ландшафтов, известняков и изверженных пород. При разложении органических веществ в них тоже образуются угольная и органическая кислоты, полностью нейтрализуемые $CaCO_3$ и другими минералами кальция, а также Mg, Na, K, которыми богаты почвы и породы.

*Сильнощелочные воды* с pH>8,5, обычно обязаны своей реакцией присутствию соды ($NaHCO_3$, реже $Na_2CO_3$). В щелочных содовых водах легко мигрируют кремнезем, гуматы, алюминий (образующий растворимые алюминаты натрия), молибден. Большая группа элементов, образующих труднорастворимые соединения в нейтральной и слабощелочной среде, в содовых водах обладает высокой миграционной способностью, так как в этих условиях возникают комплексные карбонатные растворимые соединения (Cu, Zn, Be, Y, редкие земли иттровой группы, Sc, Zr и др.).

Для термальных вод градации pH другие, они еще не установлены.

**Щелочно-кислотная зональность, щелочные и кислые геохимические барьеры.** Элементы, образующие сильные катионы (K, Na, Ca, Mg, $Fe^{2+}$ и др.), имеют значительно более высокие кларки в литосфере, чем элементы, образующие сильные анионы (Cl, F, C, V, S, P и др.).

Поэтому кислые воды, взаимодействуя с горными породами, усредняются, кислая реакция сменяется нейтральной и щелочной.

| *Кларки катионогенных элементов* | | *Кларки анионогенных элементов* | |
|---|---|---|---|
| Ca | —2,96 | Cl | $—1{,}7\cdot10^{-2}$ |
| Na | —2,50 | S | $—4{,}7\cdot10^{-2}$ |
| Mg | —1,87 | P | $—9{,}3\cdot10^{-2}$ |
| K | —2,50 | C | $—2{,}3\cdot10^{-2}$ |
| | | F | $—6{,}6\cdot10^{-2}$ |
| | Σ=9,83 | | Σ=0,25 |

С. С. Смирнов разделил минералы зоны окисления сульфидных месторождений по влиянию на кислотность вод на активные, полуактивные и неактивные. Наибольшие изменения характерны для пород, содержащих активные минералы. Такие породы интенсивно взаимодействуют с дренирующими их водами.

Понятие об активных минералах может быть распространено и на другие системы земной коры. Минералы могут быть активными в одной системе и неактивными в другой. Например, пирит активен в коре выветривания, где воды богаты кислородом и где его окисление приводит к появлению серной кислоты. Но этот же минерал неактивен в глубоких горизонтах подземных вод, не содержащих кислорода.

Кальцит активен во влажном климате, где грунтовые воды слабо минерализованы и имеют кислую реакцию, благоприятствующую растворению известняков. В сухом климате кальцит часто инертен, так как сильноминерализованные хлоридно-сульфатные воды степей и пустынь насыщены $CaCO_3$ и не растворяют это соединение.

П. А. Удодов, И. П. Онуфриенок, П. В. Кристалев ввели понятие *о химической активности горных пород* — о способности их взаимодействовать с природными водами (табл. 7). Эта способность характеризуется изменением pH раствора при его взаимодействии с минералами и породами. Для характеристики химической активности пород предложены два показателя: 1) химическая активность (*AK* 3,0) в кислых растворах с pH=3; 2) химическая активность (*AB* 6,2) в дистиллированной воде с pH=6,2. Например, *AK* кальцита равно 8,2. Это говорит о его высокой химической активности в кислой среде. А пирит

**Таблица 7. Схематическая классификация горных пород по их химической активности по отношению к ионам водорода**

| Типы горных пород по химической активности | Название горных пород | *AK* 3,0 | *AB* 6,2 |
|---|---|---|---|
| Антиактивные | Изверженные, метаморфические и осадочные горные породы с сульфидами железа | <3 | <6,2 |
| Нейтральные | Изверженные, метаморфические и осадочные монолитные горные породы. Рыхлые нелёссовидные породы | 3,0 | 6,2—4,6 |
| Весьма слабоактивные | Изверженные, метаморфические и осадочные монолитные горные породы, обогащенные щелочноземельными элементами | 3,1—3,4 | 6,5—7,0 |
| Повышенно-активные (за счет вторичных процессов — вторичная активность) | Изверженные, метаморфические и осадочные горные породы с трещинами, залеченными кальцитом или карбонатным цементом. Рыхлые отложения слегка лёссовидного типа | 3,5—5,0 | 7,1—8,0 |
| Сильноактивные (осадители тяжелых металлов) | Массивные карбонатно-кальциевые осадочные породы (известняки, мрамор, доломит и др.). Рыхлые песчано-глинистые лёссовидные породы | >5,0 | 8,1—9,5 |

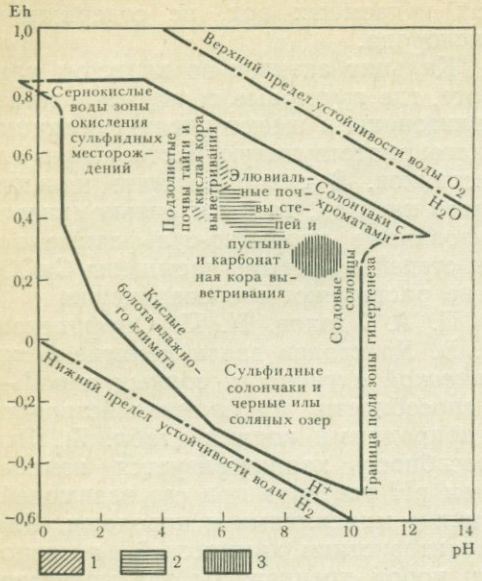



**Рис. 37. Eh — pH-характеристики поверхностных и грунтовых вод (по данным Гаррелса, Баас Бекинг и др.):**

*1* — дождевые воды, *2* — речные воды, *3* — обычные морские воды

неактивен, так как его *AK* равна 3,0, т. е. при взаимодействии пирита с кислотой pH не увеличивается.

В результате смены кислых условий щелочными и наоборот в земной коре возникает *кислотно-щелочная зональность*, а в местах резкого повышения pH формируется *щелочной барьер D*, который имеет особенно большое значение для концентрации катионогенных элементов, так как интенсивность их миграции в кислой области значительно выше, чем в щелочной. Щелочной барьер может возникнуть и там, где слабощелочная среда сменяется резкощелочной, а также в местах, где сильнокислая среда сменяется слабокислой. Следовательно, этот барьер обусловлен увеличением pH.

При резком уменьшении pH возникает *кислый барьер E*, на котором концентрируются анионогенные элементы — Si, Ge, Mo и др. Роль этого барьера в рудообразовании и образовании аномалий меньше, чем щелочного. Кислый барьер также может проявляться в щелочных и кислых условиях (при понижении pH). Кислые и щелочные барьеры характерны для гипергенных и гидротермальных систем (см. с. 164 и 212).

**Таблица 8. Основные геохимические классы вод по окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным условиям**

| Щелочно-кислотные условия | Окислительно-восстановительные условия | | |
|---|---|---|---|
| | окислительные | восстановительные без $H_2S$ | восстановительные с $H_2S$ и его производными |
| Сильнокислые | Сильнокислые, кислородные | Сильнокислые | Сильнокислые сероводородные |
| Слабокислые | Слабокислые, кислородные | Слабокислые | Слабокислые, сероводородные |
| Нейтральные и слабощелочные | Нейтральные и слабощелочные кислородные | Нейтральные и слабощелочные | Нейтральные и слабощелочные сероводородно-сульфидные |
| Сильнощелочные | Сильнощелочные кислородные | Сильнощелочные | Сильнощелочные сероводородно-сульфидные |

**Классы вод по окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным условиям. Зоны выщелачивания.** Каждая природная вода характеризуется определенным сочетанием окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий, как это показано в табл. 8 и на рис. 37. Для каждого из 12 классов вод характерны ассоциации подвижных и «запрещенных» элементов. Так, в сильнощелочных кислородных водах зоны гипергенеза легко мигрируют Na, Li, F, Mo, U, Y, Be, B и многие другие элементы, но эти воды «запрещены» для Fe, Ca, Mg, Ba, Sr.

Температурные условия влияют на свойства вод как среды миграции. Классы вод зоны гипергенеза в дальнейшем мы обозначаем арабскими буквами, а классы термальных вод — римскими (преимущественно для гидротерм 40—200°С). Конечно, существуют и промежуточные по составу воды (см. с. 18).

Процесс удаления из горных пород подвижных элементов называется *выщелачиванием.* Основной силикатный каркас породы при этом сохраняется, порода обогащается менее подвижными элементами и минералами (кварцем, каолинитом и др.). Выщелачивание играет важную геохимическую роль: с ним во многом связано формирование химического состава подземных вод, в том числе рудоносных растворов.

В соответствии с классами вод (см. табл. 8) существует 12 классов зон гидротермального и гипергенного выщелачивания.

Хорошо изучены зоны сернокислотного выщелачивания на поверхностных выходах сульфидных руд, зоны кислого выщелачивания в тропических корах выветривания и гидротермальных метасоматитах. С кислым выщелачиванием связано удаление из пород преимущественно катионогенных элементов (Ca, Mg, Fe, Ni, Cu, Co, Zn, Sr и др.). Для зон щелочного выщелачивания характерен преимущественно вынос анионогенных элементов (Si, Ge, Mo, V и др.).

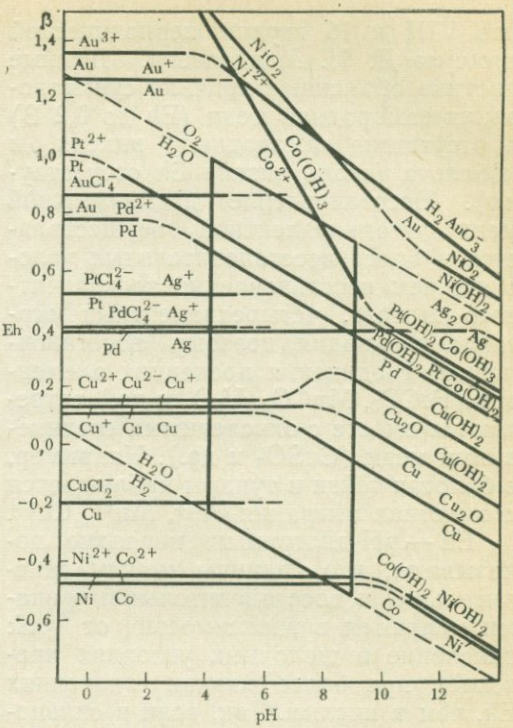



Рис. 38. Поля устойчивости ионов и гидроокислов редких металлов в группах VIII и Iб периодической системы Д. И. Менделеева. Температура 25°С, давление 101 325 Па, концентрации ионов редких металлов $10^{-7}$ моль/л (по К. Краускопфу, 1958)

**Поля устойчивости минералов и ионов.** Условия существования минералов и ионов можно изобразить как функцию различных параметров — Eh, pH, давления $CO_2$ и т. д. Широкое распространение получили Eh — pH-диаграммы, на которых показывают соотношения между компонентами после достижения термодинамического равновесия.

На рис. 38 показаны поля устойчивости ионов и гидроокислов метал-

лов VIII и Iб группы периодической системы Д. И. Менделеева. Данные рисунка объясняют причину существования самородной меди (Eh до 0,2 В) и отсутствие самородных никеля и кобальта (столь низкие Eh отсутствуют). Восстановление двухвалентной меди до одновалентной осуществляется в более восстановительных условиях, чем восстановление трехвалентного железа, четырехвалентных марганца и ванадия, поэтому восстановленные соединения последних элементов ($FeCO_3$, $MnCO_3$, $V_2O_3$ и др.) встречаются вместе с окисленными соединениями меди ($CuSO_4$ и др.). Например, в болотах тайги и тундры наблюдается совместная миграция $Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Cu^{2+}$.

Eh — pH-диаграммы наглядно показывают, что границы между окислительной и восстановительной средами меняются в зависимости от pH: окисление в щелочных условиях протекает при более низких значениях Eh, чем в кислых. Так, если в сильнокислой среде зоны окисления сульфидных месторождений (при Eh+ +0,5 Вт) железо находится в двухвалентной форме в виде $FeSO_4$, то в коре выветривания степей при pH, равном 7—8, подобный Eh уже определяет окисление $Fe^{2+}$ до $Fe^{3+}$. Иначе говоря, в сильнокислых средах окислительно-восстановительная граница для железа лежит в пределах от +0,4 до +0,6 В, а в щелочных средах она ниже нуля.

Большое значение при расчете полей устойчивости имеет третий параметр — парциальное давление $CO_2$ и других газов ($O_2$, $H_2S$). Известны Eh — pH — $pCO_2$-диаграммы соединений урана и других металлов.

В земной коре многие химические реакции неравновесны, в связи с чем возможны отклонения от условий, изображенных на Eh — pH-диаграммах. Поэтому существуют ассоциации минералов, отличные от теоретически выведенных полей устойчивости (свежие сульфидные выходы в полярных условиях и др.).

Полевые шпаты термодинамически неустойчивы на земной поверхности, но скорость их выветривания в сухом климате очень мала, и аркозовые пески существуют неопределенно долгое время. Сказанное ограничивает возможности использования Eh — pH-диаграмм. Следует также учитывать изменение полей устойчивости с изменением концентрации растворов, температуры и давления.

## КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ

Физико-химические барьеры распространены во всех системах земной коры (рис. 39). Концентрация элементов на барьерах зависит, с одной стороны, от класса барьера, а с другой — от вод, поступающих к барьеру. Систематика типов концентраций элементов показана в табл. 9. Каждый тип обозначен индексом, включающим символ барьера и класса вод. Например, *A* 6, *B* 1. Всего выделено свыше 100 типов концентраций элементов, однако не все они известны (например *C* 4, *E* 6, *B* 7 и др.). Систематика построена по матричному принципу, который позволяет выделять новые типы концентраций, еще не установленные в природе, т. е. прогнозировать. Пользуясь таблицей-матрицей, можно наметить условия их образования и сказать, где их можно искать.

Воды с окислительной и восстановительной обстановками могут быть слабоокислительными, резкоокислительными, резковосстановительными и т. д. Поэтому из слабоокислительных вод возможна концентрация элементов на резкоокислительном барьере (*A* 1 — *A* 4), из слабовосстанови-

**Таблица 9. Типы концентраций элементов на геохимических барьерах**

| Окислительно-восстановительные характеристики вод | | Состав вод, поступающих к геохимическому барьеру | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | воды с окислительной обстановкой (кислородные и др.) | | | | воды с восстановительной обстановкой | | | | | | | |
| | | | | | | бессероводородные воды (в зоне гипергенеза-глеевые) | | | | сероводородные и сульфидные | | | |
| щелочно-кислотные характеристики вод | | сильно-кислые | кислые и слабо-кислые | нейтральные и щелочные | сильно-щелочные | сильно-кислые | кислые и слабо-кислые | нейтральные и щелочные | сильно-щелочные | сильно-кислые | кислые и слабо-кислые | нейтральные и щелочные | сильно-щелочные |
| Классы вод | В гипергенных системах, в том числе биокосных | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| | В гидротермальных системах | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII |
| Класс геохимического барьера | Окислительный (кислородный и др.) *A* | *A*1, *AI* | *A*2, *AII* | *A*3, *AIII* | *A*4, *AIV* | *A*5, *AV* | *A*6, *AVI* | *A*7, *AVII* | *A*8, *AVIII* | *A*9, *AIX* | *A*10, *AX* | *A*11, *AXI* | *A*12, *AXII* |
| | Сульфидный (сероводородный и др.) *B* | *B*1, *BI* | *B*2, *BII* | *B*3, *BIII* | *B*4, *BIV* | *B*5, *BV* | *B*6, *BVI* | *B*7, *BVII* | *B*8, *BVIII* | — | — | — | — |
| | Восстановительный без $H_2S$ (в зоне гипергенеза-глеевый) *C* | *C*1, *CI* | *C*2, *CII* | *C*3, *CIII* | *C*4, *CIV* | *C*5, *CV* | *C*6, *CVI* | *C*7, *CVII* | *C*8, *CVIII* | *C*9, *CIX* | *C*10, *CX* | *C*11, *CXI* | *C*12, *CXII* |
| | Щелочной *D* | *D*1, *DI* | *D*2, *DII* | *D*3, *DIII* | — | *D*5, *DV* | *D*6, *DVI* | *D*7, *DVII* | — | *D*9, *DIX* | *D*10, *DX* | *D*11, *DXI* | — |
| | Кислый *E* | — | *E*2, *EII* | *E*3, *EIII* | *E*4, *EIV* | — | *E*6, *EVI* | *E*7, *EVII* | *E*8, *EVIII* | — | *E*10, *EX*, | *E*11, *EXI* | *E*12, *EXII* |
| | Испарительный *F* | *F*1 | *F*2 | *F*3 | *F*4 | *F*5 | *F*6 | *F*7 | *F*8 | *F*9 | *F*10 | *F*11 | *F*12 |
| | Сорбционный *G* | *G*1, *GI* | *G*2, *GII* | *G*3, *GIII* | *G*4, *GIV* | *G*5, *GV* | *G*6, *GVI* | *G*7, *GVII* | *G*8, *GVIII* | *G*9, *GIX* | *G*10, *GX* | *G*11, *GXI* | *G*12, *GXII* |
| | Термодинамический *H* | *H*1, *HI* | *H*2, *HII* | *H*3, *HIII* | *H*4, *HIV* | *H*5, *HV* | *H*6, *HVI* | *H*7, *HVII* | *H*8, *HVIII* | *H*9, *HIX* | *H*10, *HX* | *H*11, *HXI* | *H*12, *HXII* |
| | Сульфатный *I* | *I*1, *II* | *I*2, *III* | *I*3, *IIII* | *I*4, *IIV* | *I*5, *IV* | *I*6, *IVI* | *I*7, *IVII* | *I*8, *IVIII* | *I*9, *IIX* | *I*10, *IX* | *I*11, *IXI* | *I*12, *IXII* |
| | Карбонатный *K* | — | *K*2 *KII* | *K*3 *KIII* | — | — | *K*6 *KVI* | *K*7, *KVII* | — | — | *K*10, *KX* | *K*11, *KXI* | — |

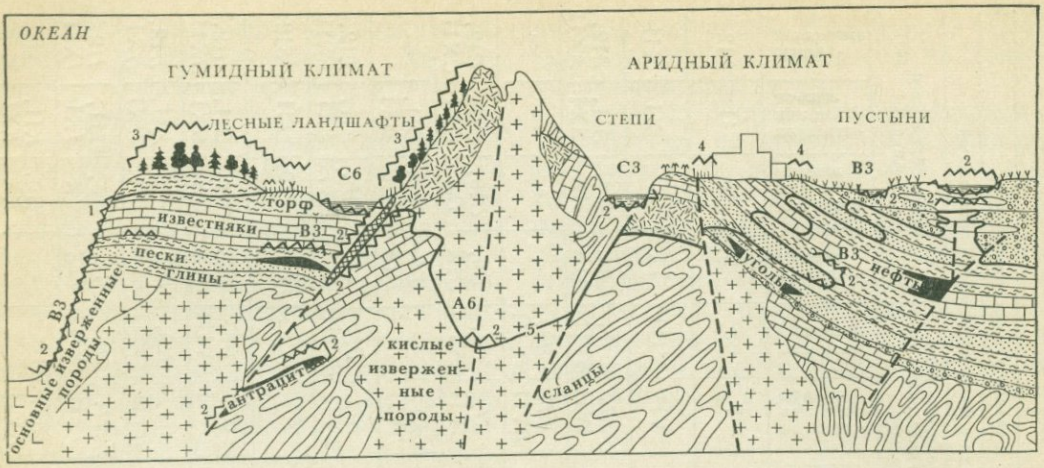



Рис. 39. Геохимические барьеры в земной коре:

*1* — механические, *2* — физико-химические, *3* — биогеохимические, *4* — техногенные, *5* — глубина проникновения кислородных вод в литосферу, зависящая от климата и геологического строения. *А* — кислородные, *В*, *С* — восстановительные барьеры, приуроченные к границе проникновения кислородных вод в литосферу

тельных вод — на резковосстановительном барьере (*С* 5, *С* 8).

Табл. 9 может быть использована для систематики типов концентрации элементов в гипергенных и гидротермальных системах. Концентрации зоны гипергенеза обозначены арабскими цифрами, гидротермальных систем — римскими.

В гл. 12 для гипергенных систем приведены интервалы pH отдельных классов вод, парагенные и запрещенные ассоциации элементов в водах, элементы, концентрирующиеся на отдельных видах барьеров (с. 212). Для гидротермальных систем подобные данные пока отсутствуют. Градации pH, парагенные и запрещенные ассоциации элементов здесь иные.

## ИНТЕНСИВНОСТЬ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Для оценки интенсивности водной миграции и концентрации элементов используется *коэффициент водной миграции* $K_X$, равный отношению содержания химического элемента в минеральном остатке воды к его содержанию в водовмещающих породах или к кларку литосферы (А. И. Перельман):

$$K_X = \frac{m_X \cdot 100}{a \cdot n_X},$$

где $m_X$ — содержание элемента $X$ в воде в г/л, $a$ — минерализация воды в г/л, $n_X$ — процентное содержание элемента $X$ в водовмещающих породах или в литосфере (кларк).

Использование $K_X$ позволяет сравнивать интенсивность миграции и концентрации распространенных и редких элементов. Например, в трещинных водах гранитоидов (табл. 10) с минерализацией 0,5 г/л содержится $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ г/л Si, $7 \cdot 10^{-2}$ г/л Ca, $6 \cdot 10^{-3}$ г/л Zn, $4 \cdot 10^{-6}$ г/л Mo и $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ г/л Cu. Однако из этих данных не следует, что Zn, Mo и Cu мигрируют с меньшей интенсивностью, чем Si и Ca. Определяя коэффициент водной миграции, устанавливаем, что Zn мигрирует намного интенсивнее

**Таблица 10. Интенсивность миграции элементов в трещинных водах гранитоидов**

| Элементы | Объект анализа | | $K_X$ |
|---|---|---|---|
| | граниты, %, $n_X$ | воды, $m_X$ г/л | |
| Si | 32,0 | $1{,}3\cdot10^{-2}$ | 0,08 |
| Ca | 1,60 | $7\cdot10^{-2}$ | 8,7 |
| Zn | $6\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-4}$ | 10 |
| Mo | $1\cdot10^{-4}$ | $4\cdot10^{-6}$ | 8 |
| Cu | $2\cdot10^{-3}$ | $2{,}6\cdot10^{-6}$ | 0,26 |

Si и Cu. Интенсивность миграции Ca почти такая же, как у Mo, и оба элемента мигрируют несколько слабее Zn, т. е. ряды интенсивности миграции следующие: $Zn \geqslant Ca > Mo \gg Cu > Si$.

Природные воды часто взаимодействуют с различными горными породами. Это относится, например, к крупным рекам со сложным геологическим строением бассейна, а также ко многим подземным водам. В этих случаях методически правильно в качестве величины $n_X$ при подсчете $K_X$ использовать не состав конкретной породы, а кларки литосферы или кларки крупных групп пород (кислых, основных и т. д.). Конечно, полученные величины $K_X$ будут приближенными, однако они дадут правильное представление о различиях в интенсивности миграции и концентрации отдельных элементов.

Если для вод с активной циркуляцией $K_X$ характеризует интенсивность миграции, то для вод застойных он характеризует интенсивность накопления, так как представляет собой кларк концентрации элементов в минеральном остатке воды. Поэтому $K_X$ можно использовать для определения степени концентрации элементов в морских и озерных водах, глубоких горизонтах подземных вод и т. д.

Расчеты для горячих рассолов $K_X$ на кларки элементов в литосфере дают следующие ряды интенсивности накопления элементов: $Cl \gg B$, $Ag > Li > Sr > Zn > Na > Ca > K$, $Mn > Pb > Cu > Ba > Fe > Ni > Cr$ (табл. 11).

Полученные величины $K_X$, несмотря на их ориентировочный характер, дают представление об интенсивности накопления элементов в гидротермальных системах. Отметим, что и для вод зоны гипергенеза получаются близкие величины ($K_{Zn} > K_{Pb}$; $K_{Na} > K_K$; $K_{Sr} > K_{Ba}$ и т. д.).

Для многих систем $K_X$ пропорционален интенсивности миграции $P_X$:

$$P_X = \frac{1}{b_X} \cdot \frac{dbx}{dt}$$ (см. с. 41).

Рассмотрим это на примере коры выветривания, дренируемой речной сетью. В этом случае член уравнения $db/dt$ можно определить как количество элемента $X$, перенесенное реками в течение одного года (ионный сток за один год вполне можно считать величиной бесконечно малой

**Таблица 11. Элементарный состав горячей (выше 270°С) воды из скважины долины Империал (США) и коэффициенты водной миграции (интенсивности накопления), $a = 333$ г/л**

| Элементы | Горячая вода, $m_X$ г/л | Кларк литосферы, $n_X$% | $K_X$ |
|---|---|---|---|
| Cl | 184 | $1{,}7\cdot10^{-2}$ | 3260 |
| Na | 54 | 2,50 | 6,5 |
| K | 23 | 2,50 | 3,0 |
| Li | 0,32 | $3{,}2\cdot10^{-3}$ | 30 |
| Ca | 40 | 2,96 | 4 |
| Sr | 2 | $3{,}2\cdot10^{-2}$ | 20 |
| Ni | 0,002 | $5{,}8\cdot10^{-3}$ | 0,1 |
| Cu | 0,02 | $4{,}7\cdot10^{-3}$ | 1,2 |
| Ag | 0,002 | $7\cdot10^{-6}$ | 80 |
| Pb | 0,1 | $1{,}6\cdot10^{-3}$ | 2,0 |
| Zn | 0,5 | $8{,}3\cdot10^{-3}$ | 16 |
| Ba | 0,2 | $6{,}5\cdot10^{-2}$ | 0,6 |
| Cr | 0,0005 | $8{,}3\cdot10^{-3}$ | 0,02 |
| Fe | 3 | 4,65 | 0,2 |
| Mn | 1 | 0,1 | 3 |
| B | 0,5 | $1{,}2\cdot10^{-3}$ | 80 |

по сравнению со стоком за все время выветривания и по сравнению с общей массой элемента $X$ в породах района). Это позволяет написать 2 уравнения:

$$\frac{db}{dt} = m_X \cdot Q,$$

где $m_X$ — среднее содержание элемента $X$ в речной воде, $Q$ — среднегодовой расход реки, и

$$B_X = n_X \cdot M,$$

где $B$ — общая масса элемента $X$ в горных породах, дренируемых рекой, $n_X$ — среднее содержание элемента $X$ в породах района, $M$ — общая масса пород. Сделав подстановку, получим

$$P_X = \frac{1 \cdot db_X}{b_X dt} = \frac{m_X \cdot Q}{n_X \cdot M}.$$

Величина $Q/M$ — общая при определении интенсивности миграции всех элементов данного региона, поэтому для элементов $X$ и $Y$ можно написать следующую зависимость:

$$\frac{P_X}{P_Y} = \frac{m_X \cdot n_Y}{n_X \cdot m_Y}.$$

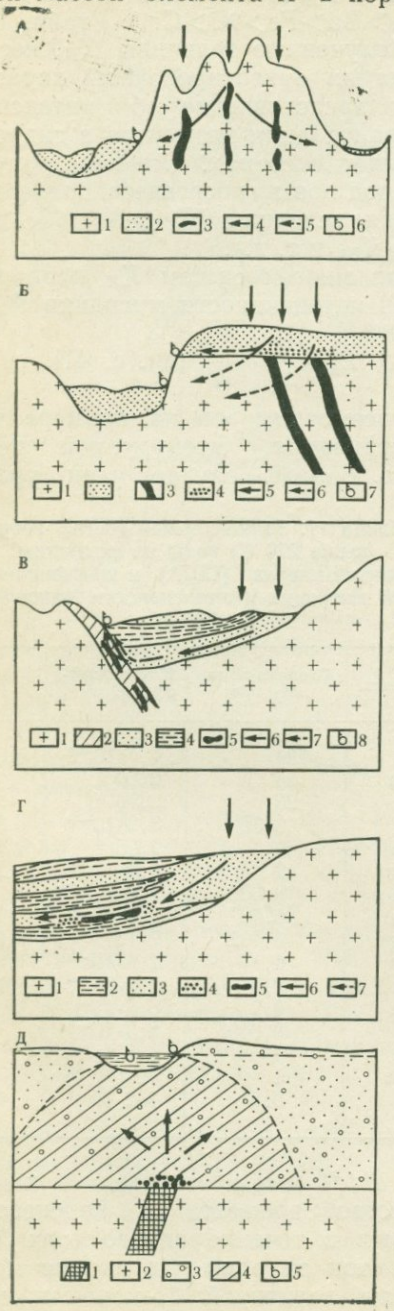



Рис. 40. Гидрогеохимические аномалии — указатели слепых рудных тел (по А. А. Бродскому, В. И. Красникову и др.):

*А — гидрогеохимические аномалии, связанные со слепыми рудными телами в горном районе с глубоко промываемыми структурами:* 1 — коренные породы, 2 — аллювиальные отложения, 3 — слепые рудные тела, 4 — метеорные осадки и фоновые воды, 5 — ореольные воды, 6 — гидрогеохимические аномалии (выходы ореольных вод); *Б — гидрогеохимическая аномалия, связанная с перекрытым месторождением и его погребенным ореолом в условиях расчлененного пенеплена:* 1 — коренные породы, 2 — рыхлые отложения, 3 — рудные тела, 4 — погребенный ореол, 5 — метеорные осадки и фоновые воды, 6 — ореольные воды, 7 — выходы ореольных вод; *В — гидрогеохимическая аномалия, связанная с восходящими водами, омывающими слепые рудные тела:* 1 — кристаллические породы, 2 — зона дробления, 3 — водопроницаемые породы, 4 — экранирующий водонепроницаемый горизонт, 5 — рудные тела, 6 — метеорные осадки и фоновые межпластовые воды, 7 — ореольные напорные воды, 8 — гидрогеохимическая аномалия; *Г — погребенный гидрогеохимический ореол в межпластовых водах:* 1 — кристаллический фундамент, 2 — водонепроницаемые осадочные толщи, 3 — водопроницаемые породы, 4 — первичный рудный ореол, 5 — рудное тело, 6 — метеорные осадки и фоновые межпластовые воды, 7 — ореольные воды; *Д — схема диффузионного гидрогеохимического ореола над погребенным рудным телом:* 1 — рудное тело; 2 — коренные породы, 3 — рыхлые отложения, 4 — диффузионный гидрогеохимический ореол, 5 — выходы ореольных вод

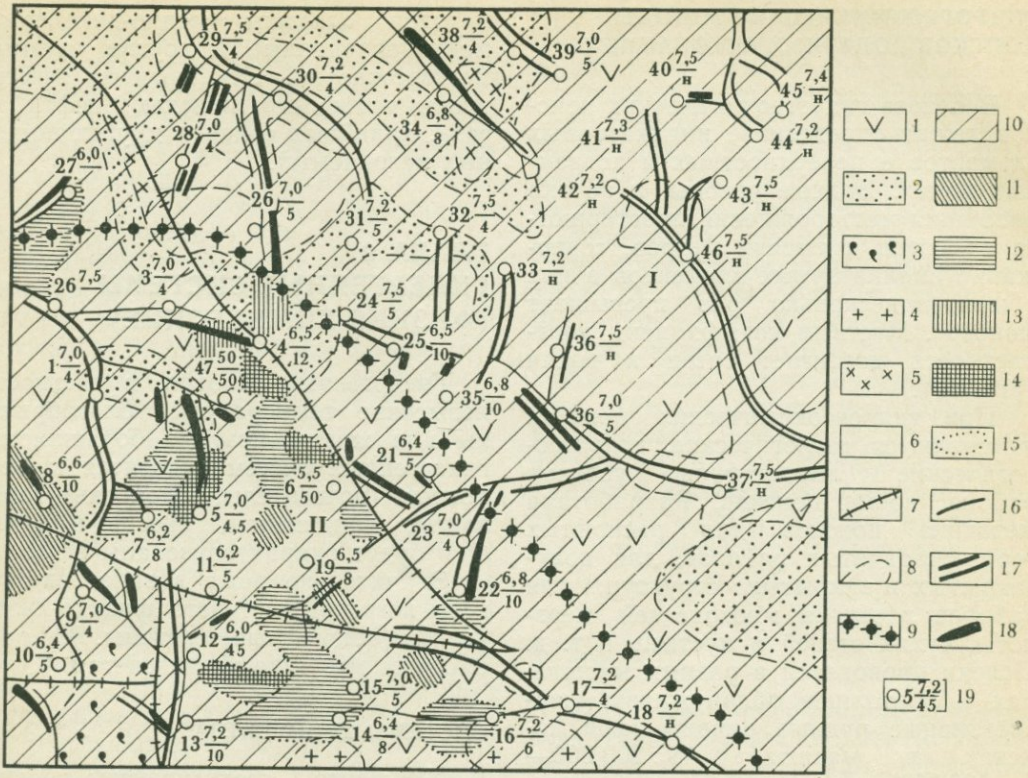



Рис. 41. Гидрогеохимическая обобщающая карта (по П. А. Удодову и др.):

*1* — водоносные комплексы эффузивных и эффузивно-осадочных пород девона с модулем подземного стока 1 л/с · км², *2* — осадочных пород девона с модулем подземного стока 1—2 л/с · км², *3* — эффузивно-осадочных пород кембрия с модулем подземного стока 1 л/с · км², *4* — кислых интрузивных пород с модулем подземного стока 1,5 л/с · км², *5* — основных интрузивных пород с модулем подземного стока 1,2 л/с · км², *6* — рыхлых четвертичных образований с модулем подземного стока 1—2 л/с · км², *7* — обводненные зоны разрывных тектонических нарушений с дебитом источников до 5 л/с, контролирующие медно-кобальтовую сульфоарсенидную минерализацию, *8* — геологические границы, *9* — граница, разделяющая ландшафтные зоны, *10—14* — площади распространения типов вод по общему химическому составу (*10* — гидрокарбонатных кальциевых и магниево-кальциевых с сухим остатком 90—250 мг/л, *11* — гидрокарбонатных кальциево-магниево-натриевых с сухим остатком 80—345 мг/л, *12* — хлоридно-гидрокарбонатных магниево-натриево-кальциевых с сухим остатком 50—215 мг/л, *13*— сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатных натриево-магниево-кальциевых с сухим остатком 70—90 мг/л, *14* — хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатных натриево-кальциево-магниевых с сухим остатком 120—310 мг/л); *15* — границы площадей с различным общим химическим составом вод; *16—18* — суммарное содержание в водах микрокомпонентов, характерных для медно-кобальтовой сульфоарсенидной (Cu, Pb, Zn, Co, As, Sb, Ag, Ni, Bi, Cd, Hg) минерализации (*16* — фоновое — до 10 мкг/л, *17* — переходное от фона к потокам рассеяния — 10—30 мкг/л, *18* — аномальное, обнаруживаемое в потоках рассеяния,— более 30 мкг/л); *19* — опробованные водопункты (источники), первая цифра — номер водопункта, в числителе — pH, в знаменателе — содержание сульфат-иона — мг/л; *I* — площадь, где преобладает лесостепной ландшафт низкого среднегорья; *II* — площадь, где преобладает ландшафт высокого среднегорья

Учитывая, что $K_X$ и $K_Y$ соответственно равны

$$K_X = \frac{m_X \cdot 100}{a \cdot n_X} \quad \text{и} \quad K_Y = \frac{m_Y \cdot 100}{a \cdot n_Y},$$

получаем

$$\frac{P_X}{P_Y} = \frac{K_X}{K_Y}.$$

Следовательно, *коэффициенты водной миграции химических элементов $K_X$ в какой-либо системе относятся как интенсивности их миграции ($P_X$).*

### ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

В основе гидрогеохимических поисков лежит определение индикаторных элементов в поверхностных и подземных водах. Водные ореолы и потоки рассеяния месторождений простираются на сотни и тысячи метров, содержание индикаторных элементов в них обычно в несколько раз превышает фоновое. Местами коэффициент контрастности достигает сотен и тысяч (рис. 40).

При гидрогеохимических поисках учитываются геологические, гидрогеологические и ландшафтные условия района, время поисков. Разработана методика поисков для раскрытых горно-складчатых районов, для полузакрытых и закрытых структур, для районов развития многолетней мерзлоты, сухих степей и пустынь и т. д. Поиски проводятся в разных масштабах и позволяют обнаруживать перспективные рудные районы (при поисках в масштабе 1 : 200 000—1 : 100 000), открывать зоны минерализации (1 : 50 000—1 : 25 000), оконтуривать рудные участки в пределах рудных полей (1 : 25 000 и крупнее). В ходе работ составляются специальные гидрогеохимические карты и профили. При составлении карты, показанной на рис. 41, опробовались водопункты, характеризующие зону активного водообмена с окислительной обстановкой и кислородно-азотным составом растворенных газов (содержание углекислого газа не превышало 60 мг/л).

Современные методы анализа позволяют определять в водах $n \cdot 10^{-5}$—$n \cdot 10^{-7}$ г/л элементов и менее. Часть анализов выполняется непосредственно у водопункта (ручья, источника, колодца, скважины), а часть — в лаборатории.

С помощью гидрогеохимических методов открыты медно-никелевые, медноколчеданные и другие рудные месторождения. Эти методы эффективны также при поисках нефти и газа, калийных солей и других полезных ископаемых.

## ГЛАВА 9
## ГИПЕРГЕННЫЕ СИСТЕМЫ (ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ)

Гипергенные условия, в частности невысокие температуры, благоприятны для жизни, поэтому большинство гипергенных систем относятся к биокосным (почвы, илы, водоносные горизонты, ландшафты, океаны и т. д.). Они будут охарактеризованы в гл. 13.

Значительно реже в зоне гипергенеза встречаются чисто физико-химические (абиогенные) системы. Мы рассмотрим два типа таких систем.

### СИСТЕМЫ КРИОГЕНЕЗА

*Криогенез* — геохимические процессы при отрицательных температурах (И. А. Тютюнов).

В северных районах летом почва оттаивает лишь на десятки сантиметров и первые метры, глубже залегают криогенные системы — многолетнемерзлые толщи, мощность которых достигает многих сотен метров, а в прошлом, возможно, достигала 2 км. Они распространены на $^1/_4$ земной суши (в СССР на 10 млн. км$^2$—45% территории).

Большая часть воды в зоне криогенеза превращена в лед, поэтому ранее многолетнемерзлые толщи рассматривались как «зоны химического покоя». В настоящее время мерзлотоведы (геокриологи) доказали, что часть воды в этих толщах не замерзает и при — 70°С. Эта охлажденная «связанная пленочная вода» по своим

свойствам сильно отличается от свободной гравитационной воды. У нее выше удельная электропроводность и степень диссоциации и ниже диэлектрическая постоянная. Пленочная вода передвигается под влиянием градиента температуры, влажности и концентрации, она способна растворять химические соединения.

Растворимость газов при низких температурах, как известно, увеличивается, поэтому в пленочных водах повышено содержание $O_2$ и $CO_2$, pH их довольно низкий. Это определяет возможность окисления сульфидов и других минералов, выветривания силикатов. В многолетнемерзлых толщах возможен ионный обмен и коагуляция коллоидов.

Криогенные системы разнообразны в геохимическом отношении. Больше всего данных о криогенезе сульфидных месторождений. Еще С. С. Смирнов в конце 30-х годов установил, что на Северо-Востоке СССР некоторые зоны окисления сульфидных руд богаты растворимыми сульфатами, в частности мелантеритом и фиброферритом. Существуют представления, что сульфаты образуются в мерзлых толщах за счет окисления сульфидов, так как данная реакция экзотермична и протекает самопроизвольно. С нею связывают также повышение температуры мерзлых толщ на участках окисленных сульфидных руд. По гипотезе В. М. Питулько, окисление сульфидов и образование сульфатов произошло в начале промерзания сульфидных руд, когда при замерзании воды из нее выделился растворенный кислород, обладавший сильными окислительными свойствами.

На сульфидных месторождениях в зоне многолетней мерзлоты возможны и электрохимические реакции, так как сульфиды образуют микрогальванические пары. С этими процессами связывают переход в раствор $Zn^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ag^{+}$ и других металлов из сульфидов, осаждение вторичных сульфидов меди и серебра и т. д.

Формирование многолетнемерзлых толщ началось в нижнем плейстоцене $Q_1$. В эпохи оледенений многолетняя мерзлота распространялась южнее современной ее границы (до широты Центрального Казахстана), поэтому геохимические реликты многолетней мерзлоты распространены во многих ныне немерзлотных районах.

Современная зона криогенеза пережила сложную геохимическую историю. Для нее характерны доледниковые реликты (зоны окисления сульфидных руд с гидроокислами железа — так называемые оксидные зоны окисления и др.), следы многократного наступания и отступания мерзлоты.

## ГАЛОГЕНЕЗ

Процессы концентрации растворимых солей, обусловленные испарением вод, А. Е. Ферсман предложил именовать галогенезом. Продукты галогенеза В. М. Гольдшмидт назвал *эвапоритами*. Они распространены на $^1/_3$ поверхности материков.

По Ферсману, для галогенеза характерно накопление элементов с наибольшими радиусами и наименьшей валентностью, т. е. с низкими *ЭК* (рис. 42):

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *Катионы* . | $Na^+$ | $K^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ |
| *ЭК* . . . . | 0,45 | 0,36 | 0,33 | 0,30 |
| *Анионы* . . | $Cl^-$ | $Br^-$ | $I^-$ | |
| *ЭК* . . . . | 0,25 | 0,22 | 0,18 | |

Основные соли галогенеза имеют решетки с энергией порядка 720—560 кДж, т. е. наименьшей в зоне гипергенеза. На первых этапах галогенеза осаждаются в основном четные и более высоковалентные ионы ($Ca^{2+}$, $SO_4^{2-}$, $CO_3^{2-}$), а в растворе накапли-

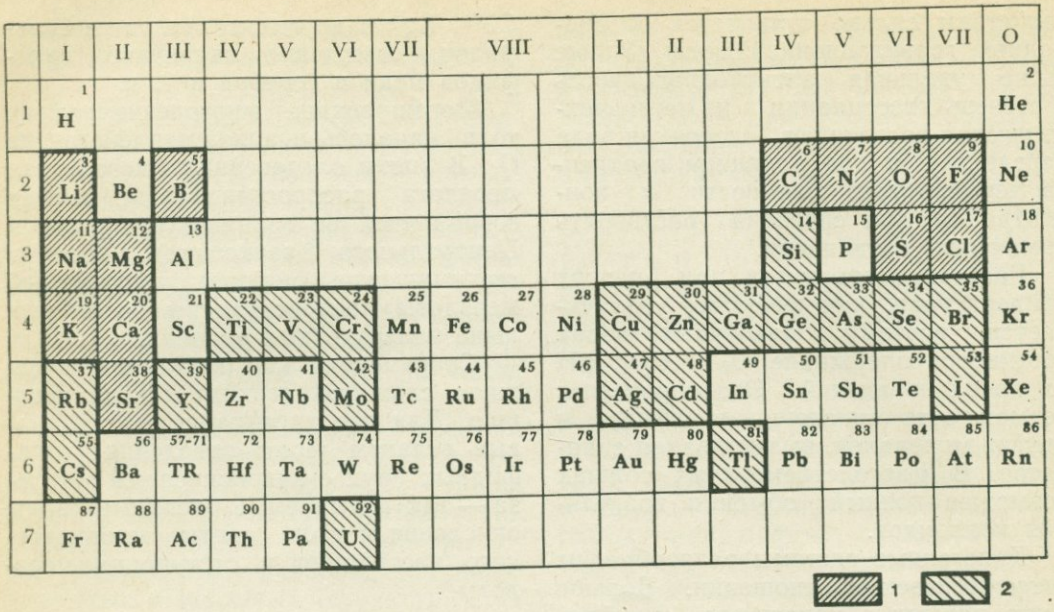



Рис. 42. Характерные элементы галогенеза, концентрирующиеся на испарительном барьере: *1* — важнейшие, *2* — второстепенные

ваются нечетные и маловалентные $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$ и т. д.).

Таким образом, по Ферсману, в ходе галогенеза происходит переход от четных элементов к нечетным, от средних порядковых номеров к высшим, от больших кларков к малым, от середины таблицы Менделеева к ее краям, от бóльших валентностей и *ЭК* к малым.

По интенсивности накопления при галогенезе нами установлены следующие ряды:

$$Cs < Rb < K < Na$$
$$Ca < Sr < Mg$$
$$F < Br < Cl$$

Галогенез играл важную роль в истории Земли. Помимо образования месторождений солей с ним связаны в той или иной степени формирование подземных рассолов, залежей нефти и газа и другие геохимические процессы.

Современный галогенез развивается в аридном климате, где испарение превышает количество атмосферных осадков. Различают морской и континентальный галогенез.

Как правило, соленые лагуны и озера представляют собой биокосные системы. Однако накопление солей в них осуществляется в результате физико-химических процессов, начало изучения которых было положено Я. Вант-Гоффом (Голландия) и Н. С. Курнаковым (СССР).

При испарении морской воды сначала выпадают в осадок наименее растворимый гипс, потом галит, за ними следуют эпсомит, калийные соли (сильвин и карналит) и бишофит. В наиболее концентрированных рассолах накапливаются B, Li, Rb, Cs, Br.

Главная масса галогенных пород возникла в водоемах морского про-

исхождения. Наиболее характерны кембрийская, девонская, пермская, юрская и неогеновая эпохи соленакопления. Ранее полагали, что морское соленакопление происходило в мелководных прибрежных лагунах типа современного Кара-Богаз-Гола. А. Л. Яншин считает, что такие представления противоречат многим геологическим фактам и что древнее соленакопление не было похожим на современное. Солеродные бассейны прошлых эпох имели огромные размеры. Это были целые солеродные моря, а не лагуны. Например, Кембрийский бассейн занимал почти всю Сибирскую платформу (около двух миллионов квадратных километров), мощность соленосных отложений в нем достигала 3 км. Пермские солеродные моря также имели размеры в сотни тысяч квадратных километров. Моря были достаточно глубокими, а этап соленакопления геологически коротким (тысячи, сотни и даже десятки лет). Эти новые геологические данные еще не получили геохимической интерпретации.

С морским галогенезом прошлых эпох связано формирование залежей гипсов, поваренной и калийных солей.

Некоторые исследователи считают, что в образовании месторождений солей большую роль играли эндогенные процессы. Предполагается, например, что в эпоху магматизма наряду с силикатной магмой может внедряться и солевой расплав, который, застывая, образует соляные купола. Большое значение придается и сильно минерализованным гидротермам. Разгружаясь в известняках или других породах, а также на дне морей, они поставляют соли для галогенеза.

И. Ф. Вовк полагает, что одной из причин концентрации солей в земной коре является радиолиз подземных вод, уничтожающий молекулы растворителя — $H_2O$. При большой геологической длительности радиолиза или высокой радиоактивности пород почти вся вода может разложиться на водород и кислород. В результате образуется рассол, из которого может начаться садка солей. Подобное происхождение могут иметь и рассолы во включениях в минералах (см. с. 159).

На материках важнейшими системами галогенеза являются соленые озера и засоленные почвы (солончаки и солонцы). На территории СССР галогенез проявляется уже в лесостепной зоне (Якутия, Западная Сибирь), сильнее в степной зоне (Северный и Центральный Казахстан и др.) и наиболее сильно в пустынях (Средняя Азия, Южный Казахстан). А. Е. Ферсман на территории СССР выделил пустынно-озерный пояс развития галогенеза.

М. Г. Валяшко разделил все соленые озера на три типа — содовый, сульфатный и хлоридный. Для каждого из них характерна особая парагенная ассоциация макро- и микроэлементов. По мере испарения из воды последовательно осаждаются все более и более растворимые соли (рис. 43). Наступление той или иной стадии засоления озера зависит от многих причин, в том числе от соотношения интенсивности питания озера и испарения с его поверхности. Например, в западную часть оз. Балхаш впадает крупная река Или, и воды озера в этой части пресные. В восточную часть впадают небольшие реки, и там вода солоноватая, на дне осаждается доломит ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Следовательно, в пределах одного озера сосуществуют воды разной солености. Это хороший пример неравновесной, но стационарной динамической системы.

Геохимия озерного галогенеза тесно связана с геологическим строением района. Так, в аридных районах с молодым вулканизмом термальные воды

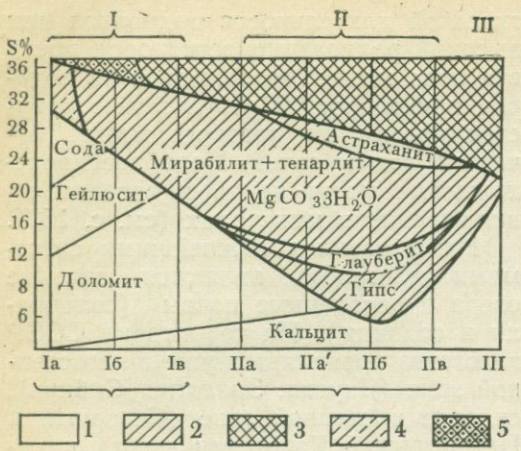



Рис. 43. Общая схема галогенеза в современных озерах засушливой зоны; $K_c$ — процентное содержание $Na_2CO_3$ в солевой массе (по Н. М. Страхову):

*I* — содовые озера (*а* — сильно содовые — $K_c$ >30%, *б* — умеренно содовые — $K_c$ 30=3%, *в* — слабо содовые — $K_c$ <3%); *II* — сульфатные озера (*а* — натриево-магниевые, $a^1$ — магниево-натриевые, *б* — натриево-магниево-кальциевые, *в* — магниево-кальциевые); *III* — хлоридные озера с NaCl, $MgCl_2$ и $CaCl_2$; *1* — карбонатная стадия, *2* — сульфатная стадия, *3* — хлоридная стадия, *4* — сульфатные осадки, сильно загрязненные примесями соды, *5* — галит, сильно загрязненный примесями сульфатов натрия

поступают в депрессии рельефа и здесь испаряются. С этими процессами связано образование промышленных месторождений бора, лития, соды (например, знаменитый солончак Сёрлз в Калифорнии с большими запасами лития и бора и др.).

При близком залегании грунтовых вод от поверхности (3—5 м) в аридном климате происходит их капиллярное поднятие и испарение. Так развивается засоление почв и континентальных отложений. Важную роль в континентальном соленакоплении играет разгрузка на поверхности глубинных напорных артезианских вод (по разломам) и их испарение в депрессиях (Б. А. Бедер, Н. Ф. Глазовский и др.).

*Участки концентрации элементов в горных породах и почвах, обязанные испарению, называются испарительным геохимическим барьером* (F). Из макроэлементов на нем концентрируются Na, K, Mg, Ca, Cl, S, C, Si, F, а из микроэлементов — Br, I, B, Se, U, Mo, Sr и др.

В зависимости от состава вод, поступающих к испарительному барьеру, на нем могут формироваться аномалии типа *F*1, *F*3—*F*5, *F*7—*F*9 и *F*11—*F*12 (табл. 9).

Аномалии *F*1 образуются в степях и пустынях при испарении сернокислых вод вблизи зон окисления сульфидных руд. В таких кислых солончаках накапливаются Cu, Zn и другие металлы сульфидных руд. Наиболее распространены испарительные аномалии типа *F*3, *F*7 и *F*11. В районах рудных месторождений с ними связано накопление Zn, Mo, U, Sr, B, Li и других редких элементов. Типы *F*4, *F*8 и *F*12 образуются при испарении содовых вод. В них накапливаются анионогенные элементы «содовой миграции». Накопление катионов ослаблено (Ca, Mg и другие элементы «запрещены»).

Особенности испарительных аномалий необходимо учитывать при геохимических поисках рудных месторождений. Некоторые аномалии являются безрудными (особенно Mo и Sr, частично U), другие связаны с рудными месторождениями (*F*1 и др.). Их правильная оценка основана на учете особенностей геохимии галогенеза.

В степях и пустынях подземные воды нередко разгружаются по разломам, которые отмечены выходами источников, влаголюбивой растительностью, а часто и выцветами солей («разломное засоление»). Если с такими разломами связаны сульфидные месторождения, то их зона окисления («железная шляпа») также подвергается засолению. В результате в железной шляпе накапливаются гипс,

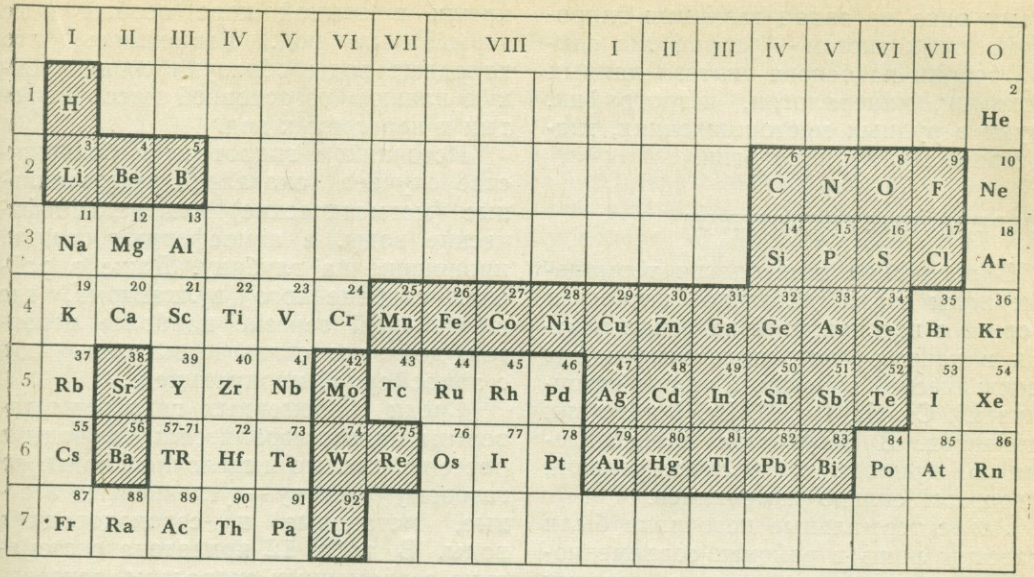



Рис. 44. Характерные элементы гидротермальных руд

легкорастворимые сульфаты и хлориды Sr, Mo, Ag и других элементов галогенеза.

## ГЛАВА 10
## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Напомним, что гидротермальными называются водные системы земной коры с условными температурными границами от 40 до 500°С (с. 107). Для формирования гидротермальных систем благоприятен свободный объем, поэтому они характерны для тектонически активных зон и глубин, не превышающих 8 км. Постоянный объем определяет важную особенность термодинамики гидротермальных систем, своеобразие многих реакций, их отличие от реакций, протекающих в зоне гипергенеза, часто в условиях меняющегося объема и постоянного давления.

Концентрации элементов в гидротермах способствуют экраны из плохопроницаемых пород. Согласно Г. Л. Поспелову, гидротермальные месторождения возникают в застойных или полузастойных условиях.

Гидротермальные системы — основной источник меди, свинца, цинка, серебра, ртути, сурьмы, молибдена, вольфрама и других цветных, редких и благородных металлов, а также хризотил-асбеста, магнезита и другого нерудного сырья (рис. 44).

Основную информацию по геохимии гидротермальных систем дает изучение рудных месторождений. В этой области накоплен колоссальный фактический материал, сделаны ценные обобщения. Важным источником информации служит также изучение современных гидротерм. Эти два направления исследований гидротермальных систем развивались и частично развиваются независимо друг от друга, на основе разной методологии и разных методов, выводы их часто слабо увязаны между собой, а порой и противоречат друг другу. По-

этому одна из задач геохимии гидротермальных систем — разработка единой теории на основе синтеза данных геохимии, минералогии, петрографии, науки о рудных месторождениях, гидрогеологии и вулканологии.

## СОВРЕМЕННЫЕ ГИДРОТЕРМЫ

В последние десятилетия термальные воды стали детально изучаться в связи с перспективой их использования в качестве источника тепловой и электрической энергии, а также источника Li, Cs, Sr, Ge, B, Br, I и других элементов. В результате представления о природе и распространении гидротерм сильно изменились.

Ранее термальные источники были известны лишь в районах современного или молодого вулканизма, поэтому их происхождение связывали с магматизмом. Это был один из аргументов в пользу постмагматического происхождения гидротермальных месторождений. Позднее гидрогеологи открыли в земной коре особый пояс термальных вод. Выяснилось, что холодные воды образуют лишь «тонкую пленку» на основной массе нагретых и перегретых вод.

Источником гидротерм в большинстве случаев оказались не ювенильные (магматические) или метаморфические воды, а атмосферные осадки, проникшие на глубину. Даже в районах современного вулканизма, где ювенильный генезис наиболее вероятен, доказана связь термальных вод с атмосферной циркуляцией.

Среди современных гидротерм известны маломинерализованные воды и рассолы, кислые и щелочные воды; по газовому составу — углекислые, азотные, метановые и сероводородные воды. В табл. 12 приведена систематика современных гидротерм, основанная на принципах, изложенных в гл. 8 (см. табл. 8, с. 130).

**Кислородные гидротермы (I—IV).** Хорошо изучены сернокислые и солянокислые воды с pH, равным 0,5—

**Таблица 12. Систематика современных гидротерм по окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным условиям**

| Щелочно-кислотные условия | Окислительно-восстановительные условия | | |
|---|---|---|---|
| | Окислительные | Восстановительные без $H_2S$ | Восстановительные с $H_2S$ и его производными |
| Сильнокислые | I. Сильнокислые кислородные (сернокислые и солянокислые термы областей современного вулканизма) | V. Сильнокислые (сильнокислые хлоридные рассолы платформ и передовых прогибов) | IX. Сильнокислые сероводородные (кислые фумаролы вулканических районов Японии) |
| Слабокислые | II. Слабокислые кислородные | VI. Слабокислые (слабокислые рассолы Челекена и др.) | X. Слабокислые сероводородные (сероводородные воды) |
| Нейтральные и слабощелочные | III. Нейтральные и слабощелочные кислородные | VII. Нейтральные и слабощелочные (азотно-углекислые гидротермы — гейзеры Камчатки, Джермук и др.) | XI. Нейтральные и слабощелочные сероводородно-сульфидные (источники Карловых Вар и др.) |
| Сильнощелочные | IV. Сильнощелочные кислородные | VIII Сильнощелочные (азотные термы гранитоидов и других пород) | XII. Сильнощелочные сероводородно-сульфидные (гидросульфидные Тбилисские термы) |

3,5, богатые Fe и Al, местами также Zn, Pb, Cu, As. Источником кислорода для них служит кислород воздуха, поверхностных и грунтовых вод. Eh иногда достигает +1000 мВ и более (за счет HF и HCl). Подобные термы изучены на Курильских, Зондских, Японских островах, на п-ве Камчатка и в других вулканических районах. Определение изотопного состава водорода, кислорода, углерода, гелия и аргона показало, что большинство терм Курильских островов и п-ва Камчатка имеют вадозное происхождение. Нередко эти воды наряду с $O_2$ содержат и $H_2S$, т. е. системы резко неравновесны.

**Термальные воды с восстановительными условиями, не содержащие или содержащие мало $H_2S$ (V—VIII).** Они являются аналогами глеевых вод зоны гипергенеза, известны во всех альпийских складчатых областях, на платформах и в передовых прогибах. По газовому составу это углекислые, азотные и другие воды.

Для платформ и передовых прогибов характерны *глубинные горячие артезианские хлоридные рассолы,* часто с сильнокислой реакцией (pH=3,5, иногда до 2). Они относятся к пятому и частично к шестому классам. Происхождение рассолов многие авторы связывают с растворением залежей ископаемых солей. Существует представление и об их магматическом источнике (см. гл. 13).

Кислые хлоридные рассолы способны выщелачивать из вмещающих пород рудные элементы, в том числе Fe, Mn, Sr, Ba, Pb, Zn, Cu и т. д. Многие металлы образуют в этих водах растворимые хлоридные комплексы. Например, хлоридные рассолы из девонских отложений Волго-Уральского региона (50—300 г/л) содержат до 500 мг/л, Fe, 700 Sr, 200 Ba, 4 мг/л Cu и т. д. Температура их около 40°C, сульфаты и $H_2S$ в них отсутствуют.

Ценную информацию о гидротермах данной группы дало изучение подземных вод, разгружающихся во впадинах морского дна, в наземных рифтах, озерах. Особую известность приобрели металлоносные хлоридные рассолы рифтовой зоны Красного моря. Здесь в глубоких впадинах Атлантик II, Дисковери и других разгружаются кислые (pH 5—6) хлоридные рассолы с температурой около 50°C, обогащенные Mn, Fe Zn, Pb, Cu, Co (класс VI).

На п-ве Челекен в Закаспии в красноцветных неогеновых отложениях вскрыты при бурении *хлоридно-натриевые рассолы* с температурой около 100°C, минерализацией 200—280 г/л, pH 5,5—6,5 и Eh от+150 до —350 мВ (класс VI). Среди газов установлены метан и его гомологи, водород, азот, в меньших количествах — $CO_2$ и $H_2S$ (не всегда). Воды содержат до 200 мг/л Pb, 9 Zn, 15 Cu, 3 Tl, 8,5 Cd, 1 мг/л As и т. д. (Ю. Ю. Бугельский, В. И. Дворов, Л. М. Лебедев).

Ф. В. Чухров, обобщивший данные о современных гидротермах, отмечает горячие рассолы Гаурдака (Туркмения), Устюрта, штата Миссисипи (США), Солтен Си (Калифорния).

По Г. А. Голевой, для глубокопогребных нефтегазоносных структур характерны *углеводородные металлоносные рассолы.* В Предкарпатском прогибе такие рассолы залегают на глубине 5—6 км.

В областях современного и молодого вулканизма известны *азотноуглекислые гидротермы* (класс VII). Они тяготеют к зонам глубинных разломов, минерализация их невелика (*n* г/л), воды часто обогащены As, B, Li, Rb, местами Sb, Hg и другими микроэлементами. Они имеют нейтральную или щелочную реакцию, на сравнительно небольшой глубине температуру более 200°C. Это гейзеры

п-ва Камчатка, Джермук Армении, Шпрудель Карловых Вар и т. д. Воды курорта Джермук с температурой 54—64°С содержат от 4,6 до 5 г/л минеральных веществ. В них содержится в относительно значительных количествах $SiO_2$, Fe, Sr, Mn, Cu, Mo, Zn, B, и другие элементы. Известны термальные углекислые воды, содержащие до 60 мг/л As ($H_3AsO_3$). Частичное осаждение сульфидов мышьяка происходит при встрече этих вод с сероводородными (тип концентрации BVII).

Особую группу составляют *азотные термы,* не имеющие прямой связи с вулканизмом (класс VIII). Они приурочены к кристаллическим породам, имеют низкую минерализацию (до 1 г/л), высокую щелочность (pH до 10), сульфатно- и гидрокарбонатно-натриевый состав. На выходах их температура достигает 100°С. Термы содержат много $SiO_2$ (до 0,1 г/л и более), относительно много Be, F, Ge, W и Mo. Источником данных элементов, по мнению С. Р. Крайнова, служат вмещающие породы (чаще всего гранитоиды). Содержание W и Mo достигает $n \cdot 10^{-4}$ г/л, возможно, это типичные рудоносные растворы. Воды местами имеют отрицательный Eh (—80, —100 мВ).

**Сероводородные гидротермы.** Содержат $H_2S$ и его производные ($HS^-$, реже $S^{2-}$) и не содержат свободного кислорода. Для них также характерна восстановительная обстановка (классы IX—XII).

По А. М. Овчинникову, все «сульфидные воды» делятся на две группы: сероводородные с pH менее 7,5 и гидросульфидные с pH более 7,5. Если в первых преобладает свободный сероводород, то в последних ион $HS^-$. Группы, в свою очередь, классифицируются по содержанию так называемого «общего $H_2S$» в воде (воды с очень низкой, средней и высокой концентрацией $H_2S$). Сероводород является осадителем многих металлов, образующих нерастворимые сульфиды, поэтому многие сероводородные воды содержат очень малые количества рудных элементов.

Термальные сероводородные воды часто образуются в передовых прогибах, в артезианских бассейнах на участках брахиантиклиналей с нефтью и газом (классы XI, XII). Геоморфологически это предгорные и равнинные районы, области опусканий и слабых тектонических поднятий. Известные Тбилисские термы содержат, например, 0,01—0,02 г/л $H_2S$, они имеют pH=9,3 и являются азотными гидросульфидными хлоридо-гидрокарбонатно-натриевыми водами (класс XII). Близкое количество $H_2S$ содержат многочисленные термальные источники Копетдага и других горно-складчатых районов СССР. При не очень высоких температурах сероводород поступает в воды за счет восстановления сульфатов бактериями (см. с. 206). При более высоких температурах этот газ образуется в результате термического разложения органических веществ, обменных реакций с сульфидами, химического восстановления сульфатов по примерной реакции

$$CaSO_4 + CH_4 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + H_2S$$

Имеются представления и о глубинном источнике $H_2S$ — из магмы.

Важными компонентами сероводородных вод часто являются $CO_2$ и $CH_4$. В осадочной оболочке источником $CO_2$ в основном служат термометаморфические процессы — разложение карбонатов осадочных пород, органических веществ. В экспериментах больше всего $CO_2$ выделяется при нагревании известняков до 360°С и выше. Источником $CH_4$ являются бактериальные и неорганические процессы разложения органических веществ.

**Таблица 13. Ряды интенсивности миграции и концентрации элементов в термальных водах (по А. И. Перельману и Е. Н. Борисенко)**

| Объекты исследования | | | Интенсивность миграции и концентрации элементов ($K_X$) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | очень сильная 1 000 000—700 | сильная 700—20 | средняя 20—1,0 | слабая 1,0—0,05 | очень слабая 0,05—0,001 | ничтожно малая <0,001 |
| Термальные воды Гвинеи (Западная Африка) | | | Cl, Br, I | | Na, K, Ca, S, Ag | Mg, Ba, Mn, Pb, Zn | Cu, Si, Ti | |
| П-ов Челекен | Бессероводородные | Термальные воды апшеронских отложений | Cl, Br, I | | Na, Ca, Mg, Cs | S, As, Li, Rb | K, Fe, Cu | |
| | | Термальные воды красноцветной толщи | Cl, Br, I | Na, Ca, Sr, Li, As, Tl | S, Mg, K, Ba, Mn, Zn, Mo, Cu, Pb | Ni, Rb | Fe | Si, Al |
| | Сероводородсодержащие воды красноцветной толщи | | Cl, Br | I | S, Na, Ca, Li, Sr, As, B, Tl | Mg, Ni, Cs | K, Mn, Ba, Rb, Mo | Fe, Cu, Al, Si |
| Термальные рассолы Калифорнии, Солтон-Си | | | Cl | Br, I, B, Li, Ag | Na, Ca, K, Sr, Mn, F, Pb, Zn | Ba, Ni, Cu, Fe | S, Mg, Si, Cr | |
| Гидротермы впадин Красного моря | | | Cl | Br | Na, S | Ca, Mg, K, Sr, Mn, Zn, Co, Pb | Fe, Ni, Cu | Si |
| П-ов Камчатка и Курильские острова (бессероводородные) | | Кислые гидротермы | Cl, Br, I | S, As | Na, Ca, Mn, Li, Cs, Zn, Pb, Sb, Cr | K, Mg, Rb, Fe, Ni, Al, Cu, F, Si, Sr, Sc, Y, Zr, Ti, V, Co | | |
| | | Щелочные гидротермы | Cl | As, Br, I, Cs | S, Na, Sn, Li | K, Mg, Ca, Rb, Mn, Pb, Cu, Zn, Co, F, Y, Sr, Si | Ni, Fe, Cr | Ti, Al |
| Япония (сероводородсодержащие) | | Кислые гидротермы | | Cl, S, As, Ag | Pb, V | K, Na, Mg, Ca, Fe, Al, Si, Au, Cu, Zn, Mn, Mo, Li, Cs, Sr, F | Sn, Sb, Ti, Cr, Co, Rb, Be | Ni |
| | | Щелочные гидротермы | Cl | Br, B | K, Na, Li, Cs | Pb, Zn, Mo, Mn, V, Ba, Sr, Rb | Mg, Ca, Fe, Al, Si, Sn, Ti, Cr, Be, F | S, Ni, Co |

Для современных гидротерм рассчитаны коэффициенты водной миграции и концентрации, построены ряды миграции (табл. 13).

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТАСОМАТОЗ

Метасоматоз характерен для гидротермальных систем. Основы теории метасоматических процессов разработаны на термодинамической основе Д. С. Коржинским. «Метасоматическими,— пишет Д. С. Коржинский,— называются процессы изменения химического состава породы, совершающиеся посредством замещения одних минералов другими. Замещение совершается обычно при участии поровых растворов, которые растворяют одни минералы и немедленно отлагают другие, так что в течение замещения порода в целом сохраняет твердое состояние»[1]. С трудами Коржинского, публикация которых началась с 30-х годов, связано развитие особого направления в петрологии, создание школы петрологов-метасоматистов (В. А. Жариков, Л. Л. Перчук, Ю. В. Казицин и др.). Идеи Коржинского обогатили также геохимию эндогенных процессов.

Оригинальное направление в изучении метасоматоза разработал Г. Л. Поспелов. Он изучал физическую сущность метасоматоза — процессы, протекающие на границе твердой и жидкой фаз, роль поверхностной энергии, сорбции и других явлений. Микромеханизмы метасоматоза Поспелов анализировал с позиций физики граничного слоя. Он разработал понятие о «функциональных микросистемах метасоматоза», об их микрозональности («забойная зона», «конденсационная зона» и т. д.). Поспелов рассмотрел и макросистемы метасоматоза. Направление Г. Л. Поспелова, которое может быть названо «физикой метасоматоза», имеет большое значение и для понимания геохимической стороны вопроса, оно хорошо дополняет направление, развиваемое школой Коржинского.

При метасоматозе реакции носят обменный характер, одновременно осуществляются противоположные процессы — привноса и выноса элементов. Например, при образовании турмалиновых грейзенов Казахстана привносятся $Mg^{2+}$, $B^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$, $O^{2-}$, $OH^-$, $F^-$ и $Cl^-$, а выносятся $Na^+$, $K^+$, $Si^{4+}$, $H_2O$.

В зависимости от механизма миграции различают *инфильтрационный* и *диффузионный метасоматоз*. Основное значение имеет инфильтрационный метасоматоз, который охватывает большие толщи пород, простирающиеся на целые километры. Диффузионный метасоматоз обычно распространяется лишь на несколько метров. Часто при метасоматозе происходит сочетание инфильтрационных и диффузионных процессов.

Реакции метасоматоза экзотермичны и сопровождаются связыванием воды в силикатах (хлоритизация, серицитизация, каолинизация и т. д.). По Ф. А. Летникову, это приводит к росту концентраций рудных элементов в растворах и их осаждению (метасоматоз часто предшествует рудообразованию). Большое влияние на метасоматоз оказывают щелочно-кислотные условия среды. Четко выявляются две основные группы процессов — *кислотное выщелачивание* и *щелочной метасоматоз*. Грейзенизация, березитизация, пропилитизация, образование вторичных кварцитов и многие другие процессы метасоматоза связаны с кислотным выщелачиванием пород. Наиболее ярко они выражены в кислых породах и слабее в основных. С этими процессами связано удале-

[1] *Коржинский Д. С.* Теория метасоматической зональности. М., 1969, с. 7.

ние из пород оснований. Воды относятся к V, VI, IX, X классам. Повышенная кислотность гидротерм обусловлена содержанием в них HCl, HF, $H_2S$, $CO_2$ и других кислотных компонентов. По Б. И. Омельяненко, для березитов характерны интервалы температур 250—300°С, pH от 3,5 до 5,5, Eh от —0,2 до —0,36 В.

Максимальная активность кислот достигается при средних температурах; для высокотемпературных и низкотемпературных процессов более характерны щелочные среды.

Щелочные растворы вызывают альбитизацию, нефелинизацию, магнезиальный метасоматоз и другие изменения пород. Это воды VII, VIII и XI классов. Наиболее полно данные процессы развиты в средних и основных породах.

Весьма интересны низкотемпературные щелочные натриевые метасоматиты — *эйситы*. По Б. И. Омельяненко, для них характерна альбитизация, высокая подвижность Ti, P, Zn, Si, низкая активность сульфидной серы. В эйситизирующих растворах содового состава подвижны анионогенные элементы. Температура от 220 до 280°С, pH от 8 до 10, Eh от —0,7 до —0,8. Воды принадлежат к VIII классу. Они являются аналогами содовых глеевых вод биосферы (см. с. 222).

По Д. С. Коржинскому, по мере движения гидротермальных растворов происходит закономерная смена щелочно-кислотных условий, соответствующая трем стадиям гидротермального процесса: ранней щелочной, кислотной и поздней щелочной (рис. 45).

В развитии кислотных процессов Коржинский важное значение придает *фильтрационному эффекту* — отставанию катионов и растворителя от кислотных компонентов при фильтрации растворов через пористые среды. Фильтрационным эффектом Коржинский объясняет существование «опережающей волны кислотных компонентов», т. е. второй кислотной стадии.

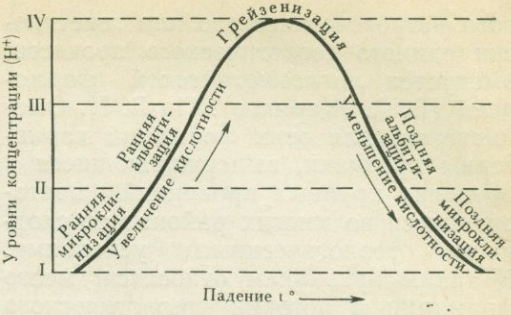



Рис. 45. Схематическая кривая изменения режима кислотности — щелочности растворов в процессах высокотемпературного постмагматического метасоматоза при раскристаллизации гранитов (по А. Беусу и Н. Залашковой)

Фильтрационный эффект подтвержден экспериментами. Однако природа явления разными исследователями объясняется по-разному. В отличие от Коржинского и его последователей фильтрационный эффект объясняют сорбцией, ионным обменом и другими процессами. Л. Н. Овчинников полагает, что фильтрационный эффект — суммарный результат ряда явлений. Геохимическое значение фильтрационного эффекта также еще недостаточно ясно.

Взаимодействие термальных поровых растворов с породой приводит к формированию *метасоматической зональности* — последовательной смене метасоматитов от наиболее измененной внутренней зоны к внешней зоне и неизмененной породе. Для метасоматической зональности характерен резкий контакт между отдельными зонами.

Совокупность одновременно образовавшихся метасоматитов («зональная колонка») называется *метасоматической фацией*. Совокупность таких фаций, образованная в результате од-

ного петрогенетического или генетически единого геологического процесса, именуется *метасоматической формацией* (В. А. Жариков). По Б. И. Омельяненко, для этих формаций характерны признаки, выдерживающиеся в пределах крупных провинций, повторяющиеся во многих районах со сходными геологическими условиями. К таким признакам относятся: место формации в истории геологического развития района, связь с магматизмом (или ее отсутствие), особенности минерального и химического состава, металлогенетическая и геохимическая специализация, условия локализации, строение метасоматитов.

В аналогичном смысле используется также термин *«гидротермально-метасоматическая формация»* (В. И. Рехарский, Д. В. Рундквист). В. И. Рехарский в гидротермально-метасоматическую формацию помимо метасоматитов включает также парагенные с ними жилы и прожилки.

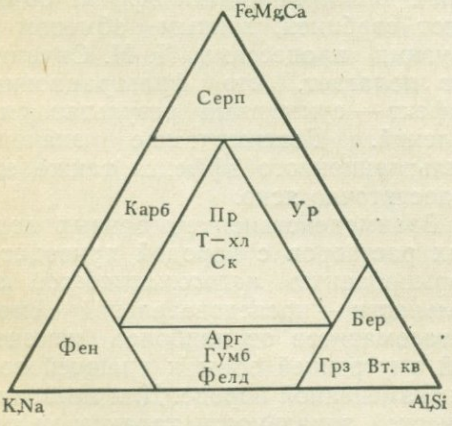



Рис. 46. Условное подразделение гидротермально-метасоматических формаций по характерным петрогенным элементам внутренних зон (по Д. В. Рундквисту и И. Г. Павловой):

*Арг* — аргиллизиты, *Бер* — березиты, *Вт.кв* — вторичные кварциты, *Грз* — грейзены, *Гумб* — гумбеиты, *Карб* — карбонатиты, *Пр* — пропилиты, *Серп* — серпентиниты, *Ск* — скарны магнезиальные и известковые, *Т — хл* — турмалинхлоритовые метасоматиты, *Фелд* — фельдшпатолиты, *Фен* — фениты

Д. В. Рундквист по структурно-вещественным признакам выделил 13 гидротермально-метасоматических формаций, особенности которых в первую очередь определяются различным поведением трех групп ведущих химических элементов: K и Na; Fe, Mg, Ca; Al и Si (рис. 46).

При изучении метасоматических колонок в отдельных зонах, закономерно сменяющих друг друга, устанавливаются характерные парагенезисы минералов. Например, при березитизации во внутренних зонах происходит замещение породообразующих алюмосиликатов кварцем, серицитом, пиритом, карбонатами (обычно анкеритом). Во внешних зонах по породам среднего и кислого состава формируется парагенезис: кварц, серицит, альбит, ортоклаз, кальцит, хлорит, пирит. Гидротермальное оруденение часто накладывается на метасоматиты или развивается одновременно с метасоматозом. Поэтому многие авторы рассматривают рудообразование как часть общего процесса метасоматического изменения пород *(«рудоносные метасоматиты»)*. Например, на медно-молибденовом месторождении Каджаран к березитовой формации приурочено свинцово-цинковое оруденение, к кварц-серицитовой — медное и к полевошпат-кварцевой — молибденовое. По Рехарскому, для последней формации характерны следующие ряды миграции:

*Привнос*

$$Mo > W > K > Zn > Cu > Si > Sn$$

*Вынос*

$$Pb > Al > Cr > Ni > Co > Na > Ca > Ti > Fe > Mg > Mn$$

Ряды составлены по величинам коэффициентов привноса — выноса, которые равны отношению содержания элемента во внутренней зоне метасо-

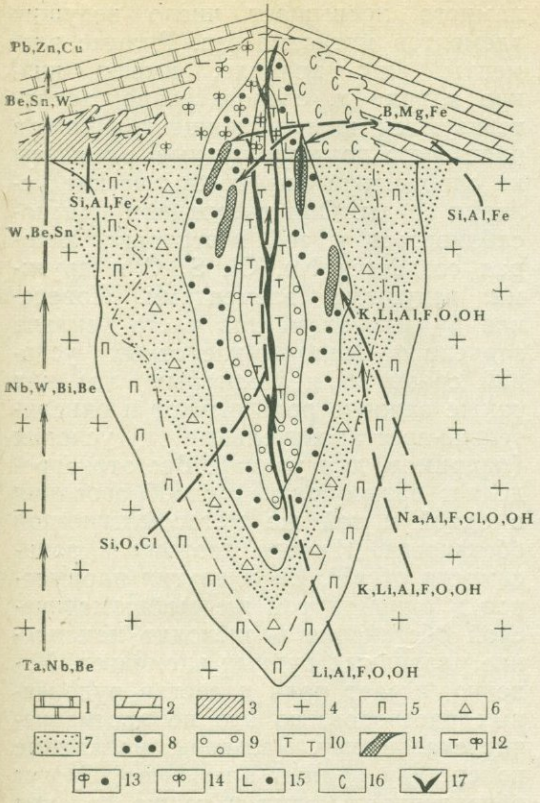



Рис. 47. Схема развития метасоматоза в системе интрузив — надинтрузивная зона в контрастных средах (по В. А. Кудряшову, Г. Н. Щерба и др.):

*1* — известняки, *2* — доломиты, *3* — скарны, *4* — граниты; *5—17* — продукты метасоматических процессов — *5* — калишпатизированные граниты и калишпатиты, *6* — альбитизированные граниты, *7* — грейзенизированные породы, *8—16* — грейзены (*8* — слюдяно-кварцевый, *9* — кварцевый, *10* — топазовый и топаз-кварцевый, *11* — слюдяной, турмалин-слюдяной, *12* — топаз-флюоритовый, *13* — слюдяно-флюоритовый, *14* — флюоритовый, *15* — слюдяно-селлаит-флюоритовый, *16* — селлаит-флюоритовый), *17* — жилы выполнения

матитов к его содержанию в неизмененной породе. При привносе коэффициент больше 1, при выносе — меньше. Для Mo коэффициент равен 53,4 (сильный привнос), для Fe — 0,03, Mn — 0,01 (почти полный вынос!).

На гидротермальных месторождениях обычно устанавливаются стадии метасоматоза: предрудная, рудная и пострудная. Как правило, наиболее резко выражена предрудная стадия, которая коррелируется с определенными типами оруденения (однако генетические связи здесь устанавливаются не всегда).

Формирование гидротермально-метасоматических формаций определяется составом поступающих растворов и типом изменяемых пород. Поэтому серпентинизация, например, характерна для ультраосновных пород, уралиты — для основных, грейзены — для кислых и т. д. Однако для некоторых метасоматитов строгая приуроченность к определенному типу пород не характерна (рис. 47). Известны и переходные типы метасоматитов, а также наложение одних типов на другие. Для метасоматитов характерна и вертикальная зональность (взаимные переходы по вертикали вторичных кварцитов, пропилитов и аргиллизитов и др.).

В. И. Рехарский выделяет три группы гидротермально-метасоматических формаций.

*1. Гидротермально-метасоматические формации, связанные преимущественно с гранитоидными породами*[1]

| | |
|---|---|
| Магнезиально-скарновая | — **Fe, B**[2], флогопит |
| Известково-скарновая | — **Fe, Cu,** Co, V, Mn |
| Фельдшпатовая | — **Ta, Nb, TR, U,** Th, Ti, Be, Li, Zr, Hf |
| Полевошпат-кварцевая | — **Mo,** W, Sn, Cu |
| Грейзеновая | — **W, Mo, Sn, Be, Li, Bi** |
| Турмалин-кварцевая (турмалин-хлоритовая) | — **Sn,** Cu, W, Bi, Au, As |
| Пропилитовая | — **Au, Ag, Cu,** As, Pb, Zn |
| Вторичнокварцитовая | — **Cu,** Zn, Pb, Au, Ag |
| Кварц-серицитовая | — **Cu, Mo,** Zn, Pb |
| Березитовая (березиты, гумбеиты, эйситы) | — **Pb, Zn, Au, Ag, U,** Mo, Bi, Sn, W, Be, Co, As, Sb, Hg |

[1] Формации расположены сверху вниз от ранних высокотемпературных к поздним низкотемпературным.
[2] Главные рудные элементы.

| | |
|---|---|
| Аргиллизитовая | — **Hg, Sb, Sn, Au, Ag,** As, U, Mo, Zr, Pb, Zn, Cu |

*II. Гидротермально-метасоматические формации, связанные преимущественно с ультраосновными — основными породами*

| | |
|---|---|
| Серпентинитовая | — **Cr,** асбест |
| Уралитовая | — **Ni, Cu,** Pt — флогопит |
| Тальк-карбонатная | — **Ni, Cu,** Au, тальк, магнезит |
| Брусит-валлериитовая | — **Cu, Ni,** Co, Pt |
| Лиственитовая | — **Hg** (?), Au, Cu, Zn, Pb |

*III. Гидротермально-метасоматические формации, связанные преимущественно с ультраосновными — щелочными породами*

| | |
|---|---|
| Альбититовая | — **Zr, Hf, Nb, Ta, TR, Th,** U |
| Камафоритовая (апатит-магнетитовая) | — **Fe, Ti, P, Zr, Ta, Nb,** Cu |
| Карбонатитовая | — **Nb, Ta, Zr, TR** |
| Карбонат-флюоритовая (?) | — флюорит |

Проблема «метасоматоз и оруденение» привлекает большое внимание петрологов, геохимиков, специалистов по рудным месторождениям. Многие положения в этой области являются предметом дискуссии. Более общее значение метасоматоза (по сравнению с оруденением), по-видимому, объясняется тем, что он обусловлен небольшим числом ведущих элементов с высокими кларками — Na, K, S, F, Cl и т. д. Отсюда известное постоянство типов метасоматоза, их устойчивость в широком интервале pH, Eh, T, P и т. д. Например, альбитизация возможна и при pH=8 и при pH=10, т. е. при изменении концентрации водородных ионов в 100 раз. Существенно, что миграция многих ведущих элементов метасоматоза не зависит ни от pH, ни от Eh (K, Na, Cl и т. д.).

Иные зависимости характерны для оруденения. Число рудных элементов намного превышает число ведущих элементов метасоматоза. Рудные элементы, как правило, имеют низкие кларки и, следовательно, характеризуются низкими концентрациями в растворах; поэтому рудные элементы не определяют физико-химические условия среды. Они вынуждены приспосабливаться к той обстановке, которая создается Na, Cl, S, C и другими ведущими элементами. Поведение рудных элементов часто сильно зависит от щелочно-кислотных условий среды. Для некоторых из них также важную роль играют и окислительно-восстановительные условия (например, для урана). Все это определяет разнообразие рудообразования в одной и той же метасоматической обстановке. Именно поэтому в зависимости от pH, Eh и других параметров в одной и той же метасоматической обстановке происходит накопление различных рудных элементов. Конечно, играет роль и состав рудоносных растворов, но это не противоречит сказанному. Растворы, различные по составу рудных элементов, могут обусловливать одни и те же явления метасоматоза (альбитизацию, каолинизацию и т. д.).

## СТРОЕНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Л. Н. Овчинников подразделяет гидротермальную систему рудного месторождения на три области: мобилизации металлов и возникновения растворов, движения растворов (транзита) и рудоотложения. Последняя расположена в верхней части литосферы, ее мощность 5—7 км. Основные факты, накопленные петрографией и наукой о рудных месторождениях, относятся к третьей области. Представления о двух первых во многом носят гипотетический характер. В этой связи интересны исследования В. Л. Барсу-

кова, который обнаружил на кварц-касситеритовых месторождениях вынос олова из гранита в нижней подрудной зоне. При этом количество Sn уменьшалось от $2{,}6 \cdot 10^{-3}\%$ в неизмененных гранитах до $5 \cdot 10^{-4}\%$ в зонах выноса. Следовательно, из гранита выщелачивалось более 80% содержащегося в нем олова. Носителем олова в граните в основном был биотит, который в процессе мусковитизации потерял большую часть олова (в биотите $2—3 \times \times 10^{-2}\%$, в мусковите — $2—3 \cdot 10^{-3}\%$). Мобилизация олова осуществлялась при гидротермальных изменениях гранитов — альбитизации и мусковитизации. Существенно, что область рудоотложения (грейзены) сопрягалась на глубине с областью мобилизации рудного элемента. Обе области составляли единую вертикальную зональность гидротермальной системы.

Однако во многих случаях зона выноса металлов не выявлена, и проблема источника рудных элементов является одной из наиболее дискуссионных.

Значительно лучше изучено строение области рудоотложения. Г. Л. Поспелов разделил ее на три зоны: 1) зону ввода растворов, 2) рабочую зону и 3) дренажную зону (вывода).

Рудные элементы осаждаются из гидротермальных растворов в больших объемах горных пород, намного превосходящих промышленные рудные тела. Границы последних часто определяются требованиями к сырью, поэтому в каждой рудоносной гидротермальной системе следует различать рудное тело и первичный геохимический ореол, в котором концентрация элементов не достигает кондиций. Согласно Л. Н. Овчинникову, запасы элементов-спутников в ореолах всегда больше, чем в рудных телах. Нередко и по запасам главных рудных элементов ореолы не уступают рудным телам. На Гайском медноколчеданном месторождении (Урал), например, объем богатой части первичного ореола в 360 раз больше объема рудного тела, в котором сосредоточено лишь 53% запасов меди, 35% цинка, 10% свинца и 1,6% кобальта.

Рудные тела и первичные ореолы обычно занимают лишь часть пространства метасоматически измененных пород. Условно, следовательно, гидротермальную систему в области рудоотложения можно разделить на следующие части: 1) рудные тела (максимальная концентрация рудных элементов), 2) первичные ореолы (зона ослабленного обогащения), 3) зона необогащенных метасоматитов. Хотя эти части, как правило, изучаются специалистами разного профиля (геологами-рудниками, петрографами, геохимиками-поисковиками), они представляют собой единое целое, компоненты одной системы (рис. 48).

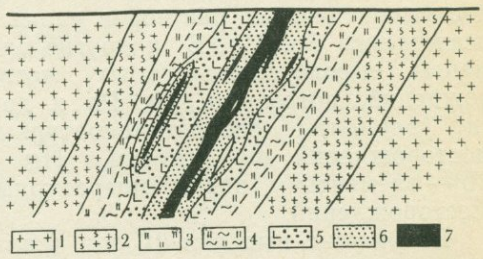



Рис. 48. Схематический разрез через рудное тело и аргиллизированные гранит-порфиры (по Ю. В. Казицыну и Г. В. Александрову):

*1* — неизмененный гранит-порфир, *2* — зона слабой карбонатизации, *3*, *4* — зоны серицитизации, *5* — зона преобладающей каолинизации, *6* — зона сплошной каолинизации и окремнения, *7* — зона окремнения

## ОСНОВНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

Глубокий анализ гидротермального рудообразования дал А. Е. Ферсман. Он исследовал рудообразование с точки зрения строения атомов

рудных элементов, их положения в периодической системе, величин радиусов атомов и ионов, энергии решетки.

По Ферсману, типичные элементы гидротермальных руд занимают определенное поле периодической системы Менделеева (см. с. 143). Для них характерны ионы типа «купро» с 18-электронной оболочкой, преобладание четных элементов над нечетными (60 и 40%). Многие элементы имеют сильное сродство к сере (халькофилы), низкие кларки (обычно ниже $1 \cdot 10^{-2}\%$), двухвалентны, ионы средних размеров.

К началу XX в. была установлена зависимость между парагенной ассоциацией элементов в рудах и температурой их образования. Соответствующую последовательность элементов нередко называют рядом Эммонса. Этот ученый полагал, что по мере остывания гранитных батолитов из постмагматических растворов сначала осаждались Sn, Mo, Bi и другие элементы высокотемпературных месторождений, потом Cu, Zn, Pb и другие элементы среднетемпературных месторождений и, наконец, Hg и Sb — элементы низкотемпературных месторождений.

В. Эммонс выделил 16 зон (снизу вверх по мере падения температуры), составляющих «зональность гидротермальных месторождений»: пустая кварцевая, оловянная, вольфрамовая, мышьяковая (арсенопиритовая), висмутовая, золотая, медная, цинковая, свинцовая, серебряная, безрудная, серебряная, золотая, сурьмяная, ртутная, пустая (Sn, W, As, Bi, Au, Cu, Zn, Pb, Ag, Au, Sb, Hg). Хотя ни на одном месторождении все 16 зон и не наблюдались, взгляды Эммонса оказали сильное влияние на научную мысль. В то же время некоторые ученые отнеслись скептически к построениям Эммонса.

А. Е. Ферсман обосновал «околобатолитовую концепцию Эммонса» с позиций геоэнергетической теории. По Ферсману, рудоносные растворы вначале были кислыми, а потом стали щелочными. В отличие от Д. С. Коржинского главную причину роста pH он видел во взаимодействии растворов с вмещающими породами (особенно карбонатными). Параллельно с ростом pH уменьшается Eh, так как «весь наличный кислород расходуется еще в первых фазах процесса». Согласно Ферсману, последовательность кристаллизации халькофилов выдерживается с замечательным постоянством и характеризуется уменьшением валентности, постепенной сменой четных элементов нечетными, ростом ионных радиусов. Поэтому последовательность кристаллизации отвечает уменьшению энергии решетки образующихся минералов.

Современная наука в основном отказалась от генетических представлений Эммонса и Ферсмана, однако последовательность элементов в ряде Эммонса, несомненно, отражает общие и глубокие геохимические закономерности. Реальность ряда Эммонса установлена при изучении первичных ореолов гидротермальных месторождений. Согласно Л. Н. Овчинникову и С. В. Григоряну, различные по составу, происхождению и геологическим условиям формирования, сульфидные месторождения сопровождаются однотипными ореолами главных элементов-индикаторов. В ореолах наблюдается контрастная зональность в направлении движения гидротермальных растворов, причем одни элементы образуют интенсивные и широкие ореолы в верхней части околорудного пространства, другие — в нижней. Зональность в основных чертах совпадает с зональностью рудных тел по Эммонсу. Авторы подчеркивают стандартность, устойчивость, универсальность зональ-

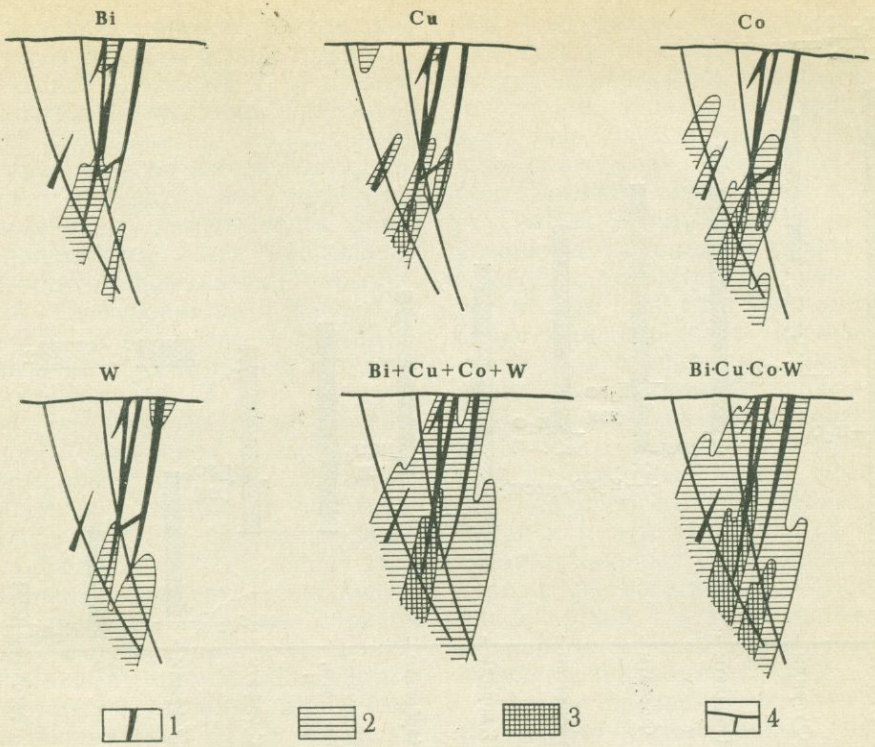



Рис. 49. Первичные (моноэлементные, аддитивные и мультипликативные) ореолы вокруг рудных тел золоторудного месторождения (по С. В. Григоряну):

*1* — кварц-золоторудные жилы, *2, 3* — содержание элементов в ореоле, % (2 — Bi — 0,0001—0,001, Cu — 0,01—0,1, Co — 0,0005—0,001, W — 0,0003—0,001, Σ — 10—100, П — 1—10, 3 — Cu — 0,1—0,5, Co — 0,001—0,008, Σ — 100—1500; *П* — 10—720000), *4* — опробованные сечения

ности первичных ореолов. Так, для медных, свинцово-цинковых, золоторудных, вольфрамовых, молибденовых, медно-висмутовых, урановых, оловянных, ртутных и других месторождений вертикальная зональность элементов в ореолах существенно одна и та же. От надрудных сечений к подрудным обобщенный ряд зональности имеет следующий вид:

Sb—As—Ba—Ag—Pb—Zn—Cu—Bi—
—W—Mo—Sn—Co—Ni—Be

Несмотря на разнообразие геологических условий рудообразования и ореолообразования, ряд зональности, по Овчинникову и Григоряну, очень постоянен, отклонения от него невелики. Это свидетельствует о стандартности физико-химических условий эндогенного рудообразования и универсальности его механизма. Овчинников подчеркивает постоянство анионного состава и свойств рудообразующего раствора, отложение металлов из которого происходит в результате нарушения внутреннего равновесия.

Отмеченные закономерности геохимии первичных ореолов еще не получили достаточного теоретического обоснования. В частности, постоянство зональности ореолов не согласуется с

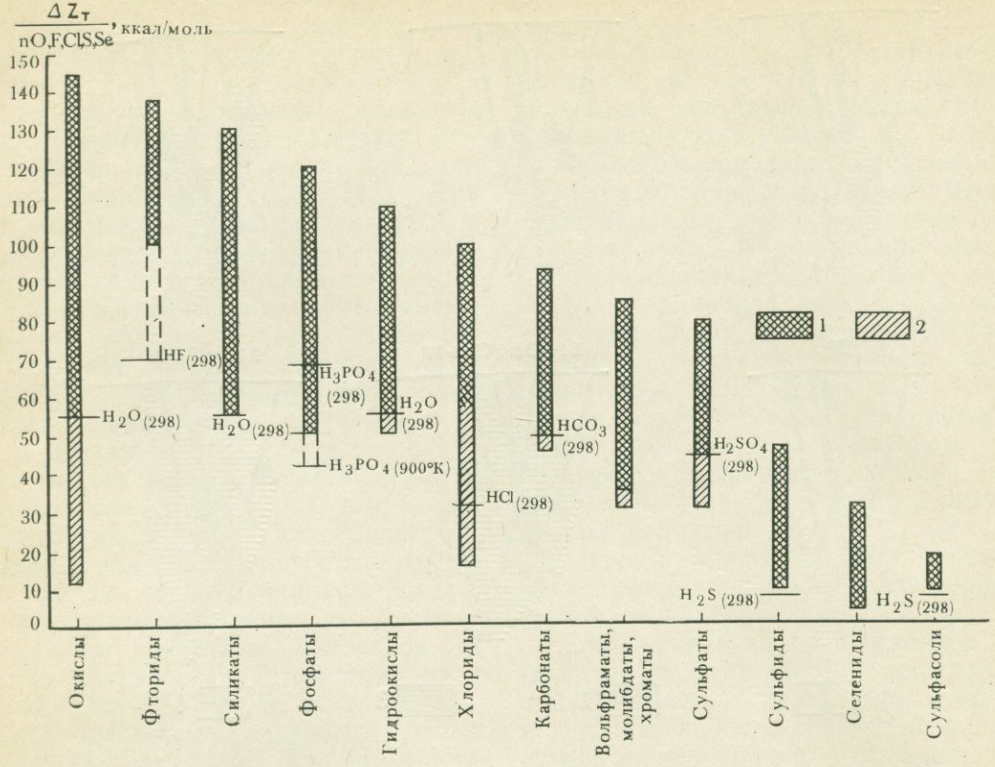



Рис. 50. Сводный график значений $\frac{\Delta Z_T}{nO}$ различных минеральных групп (по Ф. А. Летникову):

*1* — минералы, образующиеся в гипогенных и отчасти в гипергенных условиях, *2* — минералы, образующиеся в гипергенных условиях

многоэтапностью и разнообразием гидротермальных процессов. Очевидно, в этой области необходимы дальнейшие исследования. Весьма существенно практическое значение зональности первичных ореолов: на ее основе при геохимических поисках определяют уровень эрозионного среза, отделяют надрудную часть месторождения от подрудной, т. е. оценивают перспективы геохимических аномалий. В верхней части рудных тел и в надрудном пространстве наиболее интенсивны ореолы левой части ряда, т. е. Sb, As, Ba, Ag и т. д. Особенно контрастные результаты (рис. 49) получаются при выделении «мультипликативных ореолов» (при перемножении концентраций отдельных элементов). По В. Л. Барсукову и др., в околорудных метасоматитах сульфидно-касситеритовых месторождений высокой информативностью отличается *показатель зональности* — $\frac{Li \cdot Rb \cdot K}{Na \cdot S}$, монотонно возрастающий от подрудных частей зон минерализации к надрудным.

С помощью математической обработки данных опробования установле-

но, что первичные ореолы простираются далеко за пределы распространения геохимических аномалий, т. е. в область фоновых концентраций. Ореольная природа пространства определяется в этом случае не по повышенному содержанию индикаторных элементов, а по аномальной изменчивости фоновых концентраций. Зоны, опоясывающие обычные (аномальные) ореолы, получили наименование *субфоновых ореолов* (А. В. Канцель). Их выявление повышает эффективность геохимических поисков.

Ф. А. Летников объясняет последовательность осаждения элементов в гидротермальных системах различиями изобарных потенциалов образования минералов. Для сравнения реакций он определял $\Delta Z$ на один атом анионогенного элемента, входящего в состав минерала (главным образом O или S). Это позволило ему сравнивать изобарные потенциалы образования простых и сложных минералов. На рис. 50 приведен $\Delta Z_T/n$ образования окислов в расчете на 1 моль кислорода. Величины $\Delta Z_T/n$ колеблются от —145 до —12 ккал/моль. Все минералы с $\Delta Z_T/n$ от —145 до —55 ккал/моль образуются почти исключительно в эндогенных условиях, а минералы, располагающиеся ниже линии —55 ккал/моль, в экзогенных. Пиролюзит, гематит и плюмбоферрит, располагающиеся несколько выше этой линии, могут формироваться как в тех, так и в других обстановках. Летников обращает внимание на то, что $\Delta Z^0_{298}$ для воды составляет —56,7 ккал/моль. По мнению Летникова, в гипогенных условиях могут возникать только такие окислы, у которых $-\Delta Z_T/n$ больше[1], чем у воды, так как у этих металлов химическое сродство к кислороду больше, чем у водорода. Чем больше величина $-\Delta Z_T/n$, тем более высока температура образования минерала. Иначе говоря, в эндогенном процессе по мере понижения температуры происходит образование минералов со все более низкими величинами $\Delta Z_T/n$.

График зависимости $-\Delta Z_T/n$ образования минералов-окислов от температуры, по Летникову, является генетическим рядом: для эндогенной области он отражает последовательность образования минералов от наиболее высокотемпературных типа $ThO_2$ до самых низкотемпературных — HgO. Ряд сульфидов по $\Delta Z_T/n$ «в общем удивительно точно воспроизводит ход процесса формирования минералов и руд этого класса от среднетемпературных до низкотемпературных месторождений»,— пишет Летников[1] (1965, с 41). Основные группы минералов по величинам $-\Delta Z_T/n$ составляют закономерный ряд.

Автор предполагает, что граница гипогенных и гипергенных процессов определяется значением $-\Delta Z_T/n$ образования данным элементом минерала с водородом ($-\Delta Z_T/n$ для $H_2S$, $H_2O$, HF и т. д.). В гипогенных условиях вероятны реакции типа

$$3FeO + H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + H_2$$

Для гипогенных окислов характерны $-\Delta Z_T/n$ более 55 ккал/моль, а для гипогенных сульфидов — менее. Поэтому при общем понижении температуры в гидротермальном процессе в первую очередь протекают энергетически более выгодные реакции образования окислов, и только после израсходования кислорода начинается осаждение сульфидов. Причину смены режима кислорода режимом серы в ходе гидротермального процесса Ф. А. Летников объясняет сле-

[1] Здесь и ниже имеются в виду абсолютные значения $\Delta Z$ без учета знака.

[1] Исключение составляют сфалерит и молибденит.

**Таблица 14. Минеральные кларки рудных минералов.**
**В числителе — массовые проценты ($n \cdot 10^{-4}$), в знаменателе — кларк концентрации**

| Минерал | In | Cd | Ge | Ga | Tl | Se | Te | Re | Pt | Pd | Ta | Nb | Sc |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Пирит * | 1,8 / 7,2 | 6,0 / 46 | 2,2 / 2,1 | 2,6 / 0,2 | 10,0 / 10,0 | 13 / 256 | 2,5 / 2500 | — | — | — | — | — | — |
| Сфалерит | 49 / 196 | 2705 / 27000 | 43 / 30 | 32 / 1,7 | 19 / 19 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Халькопирит | 12 / 48 | 89 / 890 | — | — | — | 86 / 1710 | 37 / 37000 | 1,1 / 1500 | 0,18 / — | 1,0 / 70 | — | — | — |
| Галенит | 4 / 16 | 72 / 720 | — | — | 4,6 / 4,6 | 55 / 1100 | 20 / 20000 | — | — | — | — | — | — |
| Молибденит | 2 / 8 | — | — | — | 1,0 / 1,0 | 110 / 2200 | 29 / 29000 | 114 / 16000 | — | — | — | — | — |
| Касситерит | 24 / 96 | — | — | 40 / 2,0 | — | — | — | — | — | — | 1000 / 400 | 1400 / 7000 | 90 / 9 |
| Вольфрамит | 7 / 28 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 95 / 38 | 3500 / 17500 | 3 / 0,3 |

* По В. Г. Прохорову.

дующим образом: «...сначала ...сгорает «более калорийное топливо» — кислород, а затем на смену ему приходит анион с мéньшими энергетическими параметрами — сера, поскольку величина $-\Delta Z$ для большинства окислов абсолютно выше, чем для их сульфидов» (1965, с. 78).

Последовательность осаждения минералов и элементов объясняют и с других позиций (на основе представлений об устойчивости хлоридных и других комплексов и т. д.), поэтому вопрос нельзя считать окончательно выясненным.

**Геохимия минералов.** Важнейшие вопросы геохимии гидротермальных минералов — количество элементов-примесей в твердой фазе и состав газово-жидких включений.

*Элементы-примеси.* Многие минералы гидротермальных руд богаты элементами-примесями, изучение которых имеет важное практическое значение. Например, более 95% меди на земном шаре добывается из халькопирита ($CuFeS_2$), в котором установлены повышенные содержания Re, In, Se, Te, Ge, Au, Ni, Co, Ag, Cd, Tl, As, Sb, Pt, Pd, Rh и других элементов. Стоимость элементов-спутников в некоторых рудах в два-три раза превышает стоимость самой меди. Вместе с тем нередко из руд извлекается только медь. В табл. 14 приведены средние содержания элементов-примесей («минеральные кларки») некоторых рудных минералов (из книги «Средние содержания элементов-примесей в минералах», 1973). Из данных табл. 14 следует вывод об избирательности накопления элементов-примесей, резком отличии сульфидов от кислородных соединений. Закономерности этих парагенных ассоциаций в значительной степени объясняются изоморфизмом.

А. А. Сауков отмечает неограниченную смесимость (изоморфизм в любых отношениях) у HgS и HgSe (киноварь — тиманнит), у CuS и CuSe (ковеллин — клокманнит), у $CoAs_2$ и $NiAs_2$ (шмальтин — хлоантит) и многих других минералов. Ограничена смесимость у CdS — ZnS (сфалерит), FeS — ZnS и т. д.

Согласно Н. А. Озеровой, минералами-концентраторами ртути служат сфалерит (до 35% Hg), блеклые руды (до 20% Hg), антимонит и др. Ртуть входит изоморфно в решетку галенита, реальгара, пирита (до 2% Hg). Приведем некоторые изоморфные пары (по Е. С. Макарову):

*1. В сульфидах*

$Cd^{2+} — Zn^{2+}$
$Cd^{2+} — Pb^{2+}$
$Cu^{2+} — Fe^{2+}$
$Cu^{2+} — Ni^{2+}$
$Cu^{2+} — Zn^{2+}$
$Cu^{+} — Fe^{2+}$
$Cu^{+} — Ni^{2+}$
$Cu^{+} — Zn^{2+}$
$Fe^{2+} — Ni^{2+}$
$Fe^{2+} — Zn^{2+}$
$Fe^{2+} — Cu^{+}$
$Fe^{3+} — In^{3+}$
$Fe^{2+} — Ga^{3+}$
$Fe^{3+} — Ge^{4+}$
$Pb^{2+} — Tl^{+}$
$Pb^{2+} — Tl^{3+}$
$Pb^{4+} — Tl^{+}$
$Pb^{4+} — Tl^{3+}$
$Pb^{2+} — Ag^{+}$
$Sb^{3+} — Bi^{3+}$
$Sb^{3+} — Bi^{5+}$
$Sb^{5+} — Bi^{3+}$
$Fe^{2+} — Cd^{2+}$
$Fe^{2+} — Tl^{+}$
$Ga^{3+} — Zn^{2+}$
$Ge^{2+} — Zn^{2+}$
$Ge^{4+} — Fe^{3+}$
$Ge^{4+} — As^{5+}$
$Hg^{2+} — Zn^{2+}$
$In^{3+} — Ga^{3+}$
$In^{3+} — In^{2+}$
$In^{3+} — Hg^{2+}$
$In^{3+} — Fe^{3+}$
$Mo^{4+} — Re^{4+}$

*2. В касситерите и других кислородных минералах, в самородных элементах*

$Ga^{3+} — Sn^{4+}$
$Ba^{2+} — Sr^{2+}$
$Mo^{6+} — W^{6+}$
$In^{3+} — Sn^{4+}$
$In^{3+} — Sn^{2+}$
$Pb^{2+} — Ba^{2+}$
$Th^{4+} — U^{4+}$
$Ag — Au$

Новые возможности исследования геохимии минералов открыли физические методы локального элементного анализа — использование рентгеновского микроанализатора, лазерной спектроскопии, метода треков (с. 93) и др. С их помощью выявляется химическая неоднородность минералов, определяется содержание элемента в данной точке, его распределение на микронных расстояниях. В результате были обнаружены такие тонкие особенности распределения элементов-примесей, как миграция части из них к периферии зерен в ходе кристаллизации, включения самородного золота в сульфидах и др.

**Газово-жидкие включения.** Изучение газово-жидких включений в минералах составляет предмет особого раздела науки — *термобарогеохимии.* Н. П. Ермаков и другие ученые полагают, что анализ включений поставляет информацию о температуре, давлении и составе гидротермальных растворов. Например, на медно-молибденовом месторождении Каджаран молибденсодержащие растворы полевошпат-кварцевой метасоматической формации имели температуру 250—360°С, минерализацию 50—80 г/л (рассолы), давление около $8 \cdot 10^7$ Па. Среда была почти нейтральной. Для медьсодержащих растворов того же месторождения (кварц-серицитовая формация) установлена температура 190—280°С, давление $8—8{,}5 \times 10^7$Па, минерализация 600 г/л, состав существенно хлоридный, реакция кислая (В. И. Рехарский и др.).

Концентрация растворов жидких включений колеблется от десятков до сотен граммов на литр. Наиболее распространены хлоридные рассолы. Их роль в рудообразовании объяснима на основе представлений о геохимических барьерах, изложенных в гл. 3: из хлоридного порового раствора в застойных условиях будут осаждаться преимущественно рудные элементы, но не Na и Cl (в связи с хорошей растворимостью NaCl). Напомним, что для концентрации необходимо, чтобы главные элементы раствора (Na, K, Cl и т. д.). не осаждались на барьере, а рудные — осаждались.

В жидких включениях установлены и рудные элементы — Cu, Pb, Zn, Mo, Fe, Ni, Co и др. (до 0, *n* —

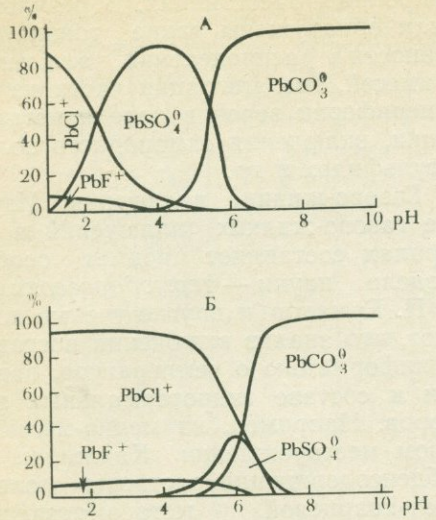



Рис. 51. Соотношение между комплексными ионами свинца в растворах, не содержащих $H_2S$, в зависимости от pH при 150°С (*А*) и 300°С (*Б*) (по Н. Н. Барановой)

0,0*n* г/л); pH жидких включений обычно колеблется от 4 до 9 (слабокислая — щелочная область). Жидкие включения содержат и «минералы узники» — галит, сильвин, рутил и др. Газовая фаза включений представлена $CO_2$, CO, $H_2$, $CH_4$, $NH_3$, $O_2$, $N_2$ и другими газами. Некоторые ученые считают, что газово-жидкие включения в минералах не всегда являются прямыми свидетелями состава глубинных растворов (В. Ф. Барабанов и др.). Так, по И. Ф. Вовку, состав газово-жидких включений связан с радиолизом воды — образованием в результате этого процесса газовой фазы и рассола (за счет разложения молекул растворителя). По его расчетам, за время, протекшее с архея и протерозоя, в минералах щитов могли образоваться рассолы. Понятно, что это предположение не позволяет рассматривать газово-жидкие включения в минералах древних гидротермальных

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | I | II | III | IV | V | VI | VII | O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 2 | 3 Li | 4 Be | 5 B | | | | | | | | | | | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 3 | 11 Na | 12 Mg | 13 Al | | | | | | | | | | | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar |
| 4 | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| 5 | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| 6 | 55 Cs | 56 Ba | 57-71 TR | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 7 | 87 Fr | 88 Ra | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | | | | | | | | | | | | |

1 2

Рис. 52. Преобладающая устойчивость фторидных (*1*) и хлоридных (*2*) комплексов в геохимических процессах (по В. В. Щербине)

жил в качестве рудоносных растворов.

**Формы нахождения металлов в гидротермальных растворах.** Этот вопрос привлекает большое внимание. Особое значение придается различным растворимым комплексам, состав которых устанавливается на основе термодинамических расчетов и экспериментов, изучения газово-жидких включений, анализа формул минералов (рис. 51, 52).

Среди лигандов большое внимание уделяется $Cl^-$, так как многие гидротермы имеют хлоридный состав. Хлор-ион образует растворимые комплексы (типа $MeCl^+$) с большинством металлов (Hg, Zn, Pb, Ba и т. д.). К другим лигандам, имеющим важное значение в гидротермах, относятся $HS^-$, $CO_3^{2-}$, $HCO_3^-$, $F^-$, $OH^-$. Термодинамические расчеты показывают, что при высоких температурах устойчивы многие гидроксокомплексы типа $Zn(OH)^+$, $Pb(OH)^+$, $[BeOHF]^0$, $[Be(OH)_2F]^-$, $Zn(OH)_3^-$, $Pb(OH)_3^-$, $Sn(OH)_4F^-$ и др. (И. Л. Ходаковский).

В. Л. Барсуков показал большую роль в переносе олова фтор-гидроксильных комплексов типа $Sn(F, OH)_6^{2-}$, устойчивых в щелочных растворах с pH от 8 до 11. Отмечалась также роль гидросульфидных ($PbHS^+$, $Pb(HS)_2^0$, $Pb(HS)_3^-$) и других комплексов ($Na_2MoS_4$, $ZnS \cdot nH_2S$, $HgS \cdot 2Na_2S$ и т. д.).

В грейзеновом процессе, по В. Ф. Барабанову, вольфрам мигрирует в кислых растворах в форме полимерных ионов и гетерополикислот типа $H_4[Si(W_3O_{10})_4]$, которые при повышении pH распадаются на $SiO_4^{4-}$ и $WO_4^{2-}$. По О. В. Брызгалину, в гидротермальных растворах вольфрам может мигрировать и в форме $[WO_2F_4]^{2-}$. Широко распространены в гидротермальных растворах карбонатные комплексы металлов, устойчивые благодаря огромному содержанию $CO_2$ в водах.

Формы миграции одного и того же элемента в гидротермальных растворах разнообразны. Например, для полевошпат-кварцевого процесса характерны молибдаты и оксимолибдаты, при образовании грейзенов молибден мигрирует преимущественно в составе оксигалоидо-молибдатных и кремне-молибденовых комплексов, в растворах, обусловливающих метасоматическую березитизацию и аргиллизацию, этот металл образует молибден-урановые и молибдатные комплексы. В нейтральных и слабощелочных растворах могут присутствовать также гидросульфид-молибдатные комплексы, в кислых низкотемпературных — окисно-закисные соединения молибдена (В. И. Рехарский). Еще более детально изучены формы миграции урана (И. В. Мельников, Г. Б. Наумов, Р. П. Рафальский, И. Л. Ходаковский и др.).

Анализ газово-жидких включений минералов на урановых месторождениях, изучение парагенезиса элементов и минералов в рудах, термодинамические расчеты показали, что в рудоносных гидротермальных растворах уран находится в шестивалентном состоянии преимущественно в виде уранил-карбонатных и уранил-гидроокисных комплексов типа — $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$, $[UO_2CO_3]$, $[UO_2OH^+]$, $[UO_2(OH)_2]$. Замечательно, что и для вод зоны гипергенеза также наиболее характерны уранил-карбонатные комплексы (хотя и несколько иного состава, с. 322, 324).

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

В гидротермальных системах барьеры образуются в результате понижения температуры, давления, смешения глубинных восходящих растворов с

подземными водами верхних структурных этажей, влияния вмещающих пород и действия многих других факторов.

Интересные общие соображения о роли геохимических барьеров в рудообразовании высказал В. Г. Прохоров: «Вынося и транспортируя огромные массы элементов, гидротермальные растворы переотлагают их в других зонах. Если отложение идет за счет изменения термодинамических условий (главное — понижения температуры и давления), происходит постепенное выпадение рудных минералов с образованием обширных площадей непромышленных вкрапленников. Если гидротермы встречают участки пород, резко изменяющие химизм растворов или избирательно осаждающие отдельные элементы, т. е. геохимические барьеры, происходит образование месторождений» (1970, с. 141).

**Термодинамические барьеры (*H*)** [1]. Гидротермальные процессы развиваются в широком интервале температур (сотни градусов) и давления, поэтому в гидротермальных системах термодинамические барьеры играют большую роль. Во многих концепциях гидротермального рудообразования ведущее значение придается понижению температуры (А. Е. Ферсман и др.). В последние годы эти представления оспариваются некоторыми авторами. Отмечается, что образование многих минералов происходит в условиях, близких к изотермическим, что с понижением температуры растворимость может повышаться (у сульфидов ртути и др.).

Однозначнее решается вопрос о роли давления: уменьшение его приводит к разрушению растворимых комплексов и осаждению металлов. По Г. Б. Наумову и А. И. Тугаринову, так образуются низкотемпературные (100—200°С) урановые руды. Изучение газово-жидких включений в этих рудах показало, что растворы содержали много $CO_2$, количество которого резко уменьшалось в направлении движения растворов снизу вверх (на одном из месторождений от 80 до 5 г/л). Уран в таких водах входил в состав растворимых уранил-карбонатных комплексов. При быстром падении давления, обязанном приближению растворов к поверхности, раскрытию трещин и т. д., карбонатное равновесие нарушалось, содержание $CO_2$ в растворе падало, уранил-карбонатные комплексы разрушались, на термодинамическом барьере осаждались урановая смолка (настуран) и кальцит. Возможно, что при этом играли роль и явления восстановления, т. е. барьер был совмещенным — восстановительно-термодинамическим (*H* — *B*). Геологические данные свидетельствуют, что подобные месторождения формировались на глубине от 0,5 до 3,0 км при максимальном давлении $1{,}2 \cdot 10^8$—$7 \cdot 10^7$ Па. При быстром падении внешнего давления (и действии $H_2S$?) из раствора выпадали и элементы-спутники урана в рудах — свинец (галенит), молибден (молибденит) и др. Эти концентрации принадлежат к типам *H*VII, *B*VII, *H*XI. В ряде случаев осаждение урана происходило не только в результате падения давления (*H*-барьер), но и понижения pH (*E*-барьер). В этом случае совмещались термодинамический и кислый барьеры (*H*VII — *E*VII).

При разгрузке углекислых термальных вод вблизи земной поверхности в результате дегазации $CO_2$ образуются отложения углекислого кальция (травертина) по известной реакции (см. с. 80, 81). К ним относятся мощные травертины Горячей горы в Пятигорске, в районе Казбека (СССР), в Карлови-Вари (Чехо-

[1] Здесь и ниже индексы барьеров и типы аномалий даны по табл. 9 (с. 133).

словакия) (г. о. *H*XI). Таким же образом происходит отложение некоторых карбонатов Fe и Mn (*H*VI и *H*VII).

В районах современного и молодого вулканизма известны гейзерные азотноуглекислые термы (pH равен 8—9), содержащие много кремневой кислоты (сотни миллиграммов на литр). В местах их выхода на земную поверхность при интенсивной дегазации осаждается $SiO_2$, образуются кремнистые туфы (гейзериты — *H*VII и др.). Азотноуглекислые термы часто связаны с разломами, формируются на больших глубинах (в цоколях вулканов; А. В. Щербаков).

**Окислительные и восстановительные барьеры (*A*, *B* и *C*).** Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в гидротермальных системах. Согласно Ф. В. Чухрову, на п-ве Челекен в местах выхода термальных вод на поверхность образуется ферригидрит, т. е. здесь возникает кислородный барьер (*A*VI).

На о. Новая Британия (архипелаг Бисмарка) в море изливаются горячие источники с pH, равным 2,5—4,0, содержащие много Fe и Zn и не содержащие $H_2S$. На кислородном барьере здесь также концентрируются гидроокислы железа (*A*V, *A*VI). Железистые осадки характерны и для впадин Красного моря, где на подводном кислородном барьере также отлагается ферригидрит.

На фумарольных полях и в кратерных озерах происходит окисление вулканического сероводорода в кислой среде (*A*IX?, *A*X?). В результате осаждается элементарная сера, образующая крупные «вулканические» месторождения Японии и других стран.

Современные термальные сероводородные барьеры (*B*) формируются на дне впадин Красного моря, в других морских и океанических районах, в районах вулканизма, зонах разломов и т. д. По данным анализа изотопов серы, другим данным, источником $H_2S$ часто служат осадочные сульфаты, сульфаты морских и подземных вод (реакция $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$).

По Л. М. Лебедеву, современные горячие металлоносные рассолы п-ва Челекен, Красного моря, Солтон-Си (Калифорния) содержат мало сульфидной серы. На Челекене местами она вообще отсутствует. Источники металлов и сульфидной серы, по его мнению, разобщены. Там, где пути их миграции пересекаются, т. е. на сероводородном барьере, формируются сульфидные руды.

Во впадинах Красного моря (с. 145) горячие металлоносные растворы разгружаются на сероводородном барьере с образованием сульфидных осадков. Последние образуют пласт черного цвета, в котором преобладает сфалерит (но есть пирит и халькопирит). За 13—25 тыс. лет здесь образовалась рудная залежь, содержащая более 3 млн. т Zn, 800 тыс. т Cu и 100 тыс. т Pb. Таким образом, это современное рудное месторождение. Аналогичные явления обнаружены в рифтах Эфиопии, на Восточнотихоокеанском поднятии, в соленом озере Периэтти-Лэгун (Южная Австралия).

В областях современного вулканизма также существуют сероводородные барьеры. Об этом говорят исследования А. В. Зотова на фумарольных полях Курильских вулканов, где сульфиды железа образуются при смешении кислых вод, богатых $Fe^{2+}$, и щелочных терм, содержащих $H_2S$ (*B*V — *B*VI). В кальдере Узон на Камчатке по разломам разгружаются термальные воды с pH 1—8 и температурой до 90°C. В зонах разлома обнаружены реальгар, аурипигмент и антимонит, т. е. типичные минералы конца ряда Эммонса (с. 154); имеется также пирит, марказит, сфалерит, киноварь, ковеллин, халькозин и дру-

гие сульфиды, барит, опал, гипс, битумы. Изотопный анализ установил биогенную природу сульфидной серы (результат бактериальной сульфатредукции, с. 206). Осадки по составу близки типичным гидротермальным рудам.

Вероятно, и в геологическом прошлом сероводородные барьеры играли важную роль при образовании многих сульфидных руд: металлы переносились углекислыми водами (особенно в низкотемпературных месторождениях), а осаждающим фактором служила локальная концентрация сероводорода (частично биогенного).

К аналогичным выводам на основе изучения ртутных месторождений пришла Н. А. Озерова. Изотопный анализ показал, что сульфидная сера ртутных руд образовалась вблизи места рудоотложения за счет восстановления сульфатов осадочных пород. Ртуть поступала из глубин, возможно из мантии, по разломам. Согласно Озеровой, образование ртутных месторождений происходило там, где пути миграции обоих компонентов скрещивались.

По В. И. Виноградову, в северо-западном Карамазаре (Средняя Азия) гидротермальные руды содержат сульфидную серу, образовавшуюся из осадочных сульфатов, широко распространенных в районе. Он предполагает, что одной из предпосылок формирования крупных рудных провинций служит распространение в них дорудных отложений осадочных сульфатов. О разобщенности источников металлов и $H_2S$ при образовании сульфидных руд писали Д. Уайт, А. В. Щербаков и другие исследователи.

Во всех рассмотренных случаях существование сероводородного барьера очевидно.

Важным фактором восстановления в гидротермальных системах, вероятно, служили органические вещества, содержащиеся во вмещающих породах и водах. Контроль гидротермального оруденения графитизацией пород, битумами, углистым органическим веществом установлен на ряде месторождений. Гидротермальные руды часто образуются на пересечении жил с битуминозными породами, которые могли играть роль восстановителя.

Многие факты указывают на существование в гидротермальных системах восстановительного бессероводородного барьера *C*, аналога глеевого барьера зоны гипергенеза. Руды в этом случае не содержат сульфидов или бедны ими. Агентами восстановления могли быть свободный водород, углеводороды и другие органические соединения. $H_2$ и $CH_4$ установлены методами газовой хроматографии в газово-жидких включениях некоторых урановых руд. Эти газы предположительно поступали из близлежащих осадочных пород, но возможно и снизу, из глубоких горизонтов земной коры (И. В. Мельников).

**Кислые (*E*) и щелочные (*D*) барьеры.** Д. С. Коржинский в 1957 г. наметил три главных типа рудоотложения, обязанных изменению щелочно-кислотных условий.

1. Рудоотложение при понижении pH щелочных растворов, их нейтрализации, т. е. на кислом барьере (*E*), по нашей терминологии. Так образуются магнетитовые, некоторые сульфидные и карбонатные руды. Согласно В. Л. Барсукову, из гидротермальных щелочных растворов, содержащих оксифторидные комплексы олова при понижении pH до 8 (с. 161), в результате разрушения комплексов происходит осаждение касситерита.

С щелочным натриевым метасоматозом связано образование урановосных альбититов с повышенным содержанием P, Zr, TR, Th. Они характерны для разломов докембрийского фунда-

мента. Осаждение рудных элементов, вероятно, было вызвано понижением pH растворов от сильнощелочного до слабощелочного или нейтрального, т. е. осаждение шло на кислом барьере. В связи с отсутствием или слабым развитием сульфидов рудообразование относится к типу *E*VIII — *C*VIII. К типу *E*VIII, вероятно, относятся и промышленные концентрации Be, Ta, Nb, Li, Zr, TR, W и Sn, характерные для альбитизированных гранитов (см. с. 185).

2. Рудоотложение при повышении pH кислых растворов, их нейтрализации (на щелочном барьере — *D*). Эти явления связаны, например, с внедрением кислых растворов в породы более основного состава (скарны с полиметаллическим и редкометальным оруденением и др.).

3. Рудоотложение при нейтрализации кислых растворов в стадию осаждения в результате фильтрационного эффекта (многие жильные гидротермальные месторождения меди, молибдена и других металлов).

В. А. Жариков и Б. И. Омельяненко предложили выделять *кислотофильные* минералы, для образования которых благоприятны условия повышенной кислотности, и *кислотофобные* минералы, существующие в более основной среде. К первым, например, они относят касситерит и молибденит, ко вторым — бораты, отчасти магнетит. Очевидно, что первые минералы осаждаются на кислом барьере, а вторые на щелочном.

Щелочные барьеры очень характерны для контактов силикатных (особенно кислых) и карбонатных пород. Предполагается, что при образовании бертрандит-фенакит-флюоритовых метасоматитов (бериллиевые месторождения) бериллий мигрировал в форме $Na_2[BeF_4]$ и аналогичных комплексов. При взаимодействии с известняками эти комплексы разрушались с образованием флюорита и бериллиевых минералов. При этом выделялась $CO_2$. Барьер, таким образом, был совмещенным — и термодинамическим (*H*), и щелочным (*D*).

Обогащение кварцевых жил шеелитом в местах пересечения ими известняков на некоторых месторождениях также, вероятно, связано с щелочным барьером — повышением pH гидротермального раствора на контакте с известняками. При взаимодействии кислотных растворов с магнезиальными скарнами происходит повышение pH и образование шеелито-молибденового, шеелит-сульфидного, полиметаллического, полисульфидного, золото-халькопиритового и прочего оруденения. Это типы *D*X и др.

На щелочном, а также термодинамическом барьерах (*D* — *H*), возможно, отлагались сидеритовые руды, характерные для Бакальского месторождения на Урале, Абаильского в Казахстане, некоторых месторождений Югославии и ГДР и многих других. В рудах этих месторождений преобладает сидерит, хотя имеется и примесь сульфидов (пирит, халькопирит, галенит и т. д.). Отложение сидерита и сульфидов часто относится к разным стадиям, т. е. можно говорить о существовании в период сидеритообразования восстановительной среды ($Fe^{2+}$) без активного $H_2S$. Реакция гидротермальных растворов, вероятно, была нейтральной или слабокислой, в них мигрировали $Fe^{2+}$, а местами и $Mn^{2+}$, так как руды иногда содержат некоторое количество Mn (*D*VI — *H*VI или *D*VII — *H*VII).

Исследования В. И. Рехарского и других на Каджаране показали, что осаждение сульфидов меди, свинца и цинка происходило при нейтрализации рудоносных растворов в результате их взаимодействия с вмещающими породами, т. е. на щелочном барьере. На щелочном барьере, вероятно,

отлагались некоторые руды золота.

Следовательно, для гидротермальных систем наиболее характерны термодинамические, сероводородные (сульфидные), щелочные и кислые барьеры. Сорбционные (*G*) и испарительные (*F*) барьеры, характерные для зоны гипергенеза, в гидротермальных системах, очевидно, не имеют большого значения или отсутствуют. Кислородный барьер также не характерен (исключая выходы термальных вод на поверхность), но окислительные барьеры возможны. Возможны и гидротермальные аналоги глеевых барьеров (восстановительных без $H_2S$).

## ИСТОЧНИКИ ВОДЫ, ГАЗОВ И РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Факты, накопленные наукой о рудных месторождениях, данные гидрогеологии и вулканологии позволяют установить три основных источника гидротермальных растворов.

Первый источник — магматические очаги, при остывании выделяющие водяные пары и другие газы, образующие при дальнейшем охлаждении гидротермальные растворы, с которыми мигрируют рудные элементы. Существенно различаются подкоровые источники, связанные с мантией, и коровые, обязанные главным образом гранитной магме.

Изучение минеральных равновесий для магматических условий показало, что растворимость хлоридов в магматическом расплаве очень мала (не более 0,3% Cl). Поэтому при кристаллизации гранитных магм на небольших глубинах (до 5 км), по И. Д. Рябчикову, должно происходить отделение водно-солевой жидкости, в которую переходит много железа и халькофильных металлов. По нашей терминологии — это горячие глеевые рассолы. Рябчиков полагает, что для образования гидротермальных месторождений геохимическая специализация интрузий не обязательна — источником металлов могут служить гранитоиды с кларковыми их содержаниями.

Концепция постмагматического рудообразования господствовала в первой половине XX столетия. Среди геохимиков ее энергично поддерживал и развивал А. Е. Ферсман.

Однако магма не единственный, а по мнению ряда исследователей, и не главный источник воды, газов и рудных элементов гидротермальных систем.

Второй источник — метаморфизм осадочных пород, в ходе которого освобождается поровая, конституционная и кристаллизационная вода глинистых и других минералов (метаморфические сланцы содержат много меньше этих форм воды, чем исходные глины и алевролиты). По подсчетам А. А. Саукова, 1 км$^3$ глинистых осадочных пород может выделить при метаморфизме 100 млн. т воды. Решающую роль метаморфизма осадочных толщ в формировании гидротермальных сульфидных месторождений отмечают многие ученые. По их представлениям в ходе метаморфизма из осадочных пород «отжимается» вода, которая выщелачивает различные металлы из вмещающих пород. Как предполагает С. Л. Шварцев, при этом возможен и синтез воды. Таким «метаморфогенным путем», по Я. Н. Белевцеву, В. С. Домареву, В. Мармо, А. А. Саукову, Н. Г. Судовикову и др., и возникают гидротермальные растворы.

Третий источник — вмещающие породы, из которых вадозные термальные воды выщелачивают рудные элементы. Особенно подчеркивают роль вадозных вод гидрогеологи. Так, А. М. Овчинников пришел к выводу, что большинство гидротермальных месторождений — это древние очаги

разгрузки напорных вод сложных артезианских бассейнов. Однако высокое содержание в гидротермах Cl, F, S и других элементов, по мнению ряда авторов, нельзя объяснить их выщелачиванием из вмещающих пород. Это противоречие снимается концепцией С. Л. Шварцева о разложении молекул воды при ее взаимодействии с породами. Он полагает, что объем инфильтрационных вод, питающих термы, уменьшен в десять, а в отдельных случаях и в сто раз. Понятно, что при этом произошло увеличение концентрации хлора и других элементов (рассолы).

По А. И. Германову, сера некоторых сульфидных месторождений обязана своим происхождением сероводороду, возникающему за счет восстановления сульфатов на участках разрушающихся нефтяных месторождений. Этим он объясняет пространственную связь битуминозных пород и гидротермальных месторождений (Кансай в Карамазаре, Ачисай в Каратау и т. д.).

Связь рудообразующих флюидов с водами нефтяных и газовых месторождений отмечает и А. Д. Щеглов. О немагматогенном происхождении части гидротермальных месторождений высказывались А. А. Смирнов, А. В. Щербаков и другие гидрогеологи.

Согласно Ф. В. Чухрову, амагматогенные месторождения относятся к низкотемпературной группе. В их числе он отмечает некоторые месторождения Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, F (флюорита) и все месторождения барита.

При выяснении источников вод, рудных и сопутствующих элементов важную роль играет изучение изотопного состава Pb, S, C, O, F и других элементов, входящих в состав минералов и вод гидротермальных систем. Напомним, что изотопный состав сульфидной серы во многих гидротермальных месторождениях указывает на ее образование из осадочных сульфатов. Сера может поступать и из магматического источника. Опираясь на изотопные данные, Ф. В. Чухров подчеркивает, что в скарнах, грейзенах, колчеданных месторождениях в сульфидах преобладает магматическая сера, а сера термально-осадочных и вадозно-гидротермальных месторождений прошла через осадочный цикл. Изотопными определениями также доказано, что свинец галенитов в ряде стратиформных месторождений заимствован из глубжележащих более древних пород (например, в среднепалеозойских свинцовых рудах хр. Каратау свинец имеет нижнепалеозойский возраст).

Согласно А. И. Тугаринову, изотопный состав O, C, S, Sr и Pb свидетельствует о преимущественно первичноосадочном источнике рудного вещества во многих гидротермальных месторождениях.

В гидротермальных месторождениях возможно сочетание различных источников вещества — магматического, инфильтрационного и др. Так, изучение изотопного состава Pb, S, C и F в гидротермальных месторождениях Забайкалья показало, что Pb заимствован из осадочных карбонатных пород и гранитов, сера имеет ювенильное происхождение, фтор — эффузивный, углерод, возможно, биогенен.

Д. И. Горжевский считает, что в рудах полиметаллических и медноколчеданных месторождений Pb заимствован из гранитного слоя, Cu — из базальтового, Zn — из обоих слоев.

Итак, гидротермальные системы полигенетичны, причем не только разные системы имеют разное происхождение (магматогенное вадозно-гидротермальное, метаморфогенное и т. д.), но и в одной системе ее компоненты могут быть связаны с различными источниками. Вместе с тем гидротер-

мальные системы представляют собой определенную общность, их объединяют сходные термодинамические параметры и водная среда миграции. По последнему признаку гипергенные и термальные растворы литосферы, вероятно, можно рассматривать как части более сложной системы — подземной гидросферы. Намечается следующая группировка систем земной коры: 1) магматические системы — расплавы и их высокотемпературные производные (пегматиты и др.), 2) водные системы — гидротермальные и гипергенные.

## ГЛАВА 11
## МАГМАТИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ И МАГМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Основную информацию по геохимии магматизма дает изучение изверженных пород. Велика также роль эксперимента, осуществляемого при высокой температуре и давлении, исследований современного вулканизма, данных петургии (науки о каменном литье), теории пирометаллургических процессов (сведений о жидких шлаках).

Многие магматические системы являются равновесными. Это позволяет применять при их изучении аппарат химической термодинамики. Подобные исследования получили очень широкое распространение. Меньше пока изучена кинетика магматизма (Ф. К. Шипулин).

Изверженные породы изучает самостоятельная геологическая наука — *петрология,* или *петрография.* Петрографы много внимания уделяют химическому составу горных пород, эксперименту, использованию законов физической химии, в частности, изучению равновесий в расплавах на основе термодинамических расчетов. Возникла самостоятельная наука — *петрохимия* — раздел петрографии, изучающий химию горных пород и составляющих их минералов[1]. Наряду с этим выделяется собственно геохимическая проблематика магматизма, которая и рассмотрена в настоящей главе. С проблемами петрологического и петрохимического плана, в том числе дифференциацией магмы, способами пересчета химических анализов изверженных пород, последовательностью кристаллизации минералов из магмы, термодинамическим анализом многокомпонентных силикатных систем и другими читатель может познакомиться в трудах по петрологии.

### ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ МАГМАТИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ

Магматические процессы охватывают земную кору и часть верхней мантии. Наиболее характерны они для земных глубин. При вулканических извержениях магма достигает земной поверхности. Очаги гранитоидного магматизма, по оценкам разных авторов, залегают на глубинах от 8 до 25 км от земной поверхности. На основе косвенных геологических и геохимических данных предполагают, что становление и кристаллизация гипабиссальных гранитных интрузий возможны даже на глубине 1—5 км. Для базальтовой магмы приводятся значительно большие глубины — 50—500 км. Глубина магматического очага Ключевского вулкана на п-ве Камчатка 60 км, Мауна-Лоа (Гавайи) — 42—47, Этны — 70 км и т. д. В зависимости от глубины различают коровый и мантийный магматизм.

[1] Основателем химического направления в петрографии был Ф. Ю. Левинсон-Лессинг. Термин «петрохимия» предложил А. Н. Заварицкий в 1944 г. Ему же принадлежат крупные исследования в этой области. Петрохимия не синоним «геохимии магматических пород».

Магматические очаги характеризуются крупными размерами. Например, гранитоидные плутоны простираются на десятки, сотни и даже тысячи километров при мощности 1—5 км. Поэтому в разных частях очага условия неоднородны. При определении абсолютного возраста гранитоидов часто получается большой разброс данных, свидетельствующий о длительности кристаллизации пород. Так, по Л. В. Таусону и др., формирование мезозойских гранитоидов юго-восточного Забайкалья продолжалось около 30 млн. лет.

Многие явления магматизма и, в частности, кристаллизации изверженных пород связаны с понижением температуры. По различным данным, температура кристаллизации основных пород 1100—1300°С, гранитов — 800—900°С. Богатая водяными парами гранитная магма застывает при 700°С, некоторые щелочные породы — при еще более низких температурах. С другой стороны, в магме могут наблюдаться и более высокие температуры: для ультрабазитовых магм приводилась температура 1800°С.

Другой важнейший термодинамический параметр — давление колеблется от $10^5$ Па на земной поверхности до $10^9$ Па в абиссальной области. Уменьшение давления характерно для участков поднятий и растяжения.

Для магмы характерны два основных типа массопереноса — *диффузия* и *конвекция*, причем более универсальна конвекция. Многие петрологи и геохимики ведущее значение придают кристаллизационной дифференциации, в ходе которой из магмы при понижении температуры последовательно кристаллизуются породы различной основности (реакционный принцип Н. Боуэна и др.). Однако мнения о значении кристаллизационной дифференциации в магмах сильно расходятся.

В гипабиссальных условиях при понижении давления в магме появляются пузырьки водяного пара, в котором растворены другие газы и летучие компоненты, в том числе и рудные — Li, Be, Rb, Cs, Sn, Nb, Ta и др. (газовые растворы, см. с. 100). Флотация пузырьков — важный механизм массопереноса, одна из разновидностей *сквозьмагматических растворов*, понятие о которых ввел Д. С. Коржинский. Явление концентрации летучих компонентов, которое особенно характерно для апикальных частей магматических массивов, получило название *эманационной дифференциации* или *эманационной концентрации*.

Наряду с кристаллизационной и эманационной дифференциацией в петрологии выделяют *концентрационную дифференциацию, ликвацию, отжимание, ассимиляцию магмой вмещающих пород, смешение магм* и другие процессы, приводящие к магматической дифференциации.

Большую роль в магматической миграции играют размеры ионов, которые определяют структуру образующихся минералов. В основе кристаллохимии силикатов лежит принцип плотнейшей упаковки катионов и анионов, образующих преимущественно тетраэдры и октаэдры (В. Л. Брэгг, Н. В. Белов). Согласно Н. В. Белову, основная роль в силикатных структурах принадлежит катионам, находящимся в центре кислородных октаэдров. К ним приспосабливаются силикатные анионы, состоящие из кремнекислородных тетраэдров $[SiO_4]$, диортогрупп $[Si_2O_7]$, реже более сложных групп. Силикатные анионы образуют цепочки, ленты, листы, трехмерную вязь.

При кристаллизации главные минералы на основе законов изоморфизма захватывают из расплава атомы и ионы редких элементов. Магматические минералы содержат много при-

месей, формулы их особенно сложны. Так как наиболее благоприятные условия для изоморфизма создаются при высоких температурах, то многие элементы (вернее ионы), изоморфные в условиях магматизма, не изоморфны на земной поверхности. Поэтому области магматизма — основные области проявления изоморфизма в земной коре. На примере магматических минералов были установлены главные законы изоморфизма.

**Состав магмы.** Магма представляет собой гетерогенный расплав, состоящий из тугоплавких и летучих компонентов. Еще М. Фарадей в 1834 г. установил электропроводность силикатных расплавов (доказательство их ионизации). Главными катионами магмы являются $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{2+}$, а анионами — комплексные силикатные и алюмосиликатные анионы типа $SiO_4^{4-}$, $AlO_4^{5-}$, $AlSi_2O_6^-$ и т. д.

Многие факты указывают на существование в магме так называемых сиботаксических групп, т. е. участков с упорядоченным строением. Для них характерны комплексные силикатные и алюмосиликатные анионы. К сиботаксическим группам относятся, вероятно, и группировки, состоящие из $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Na^+$, $K^+$ и других катионов и кислорода, образующие октаэдры (Н. В. Белов).

Следовательно, магма состоит в основном из обрывков полимерных цепочек силикатных и алюмосиликатных анионов. Количество цепочек и их относительная молекулярная масса зависят от температуры. Так, в расплаве кварцевого песка при $t=1250°C$ имеются агрегаты, содержащие до 500 молекул, а при 1320°С — только 43.

Большое влияние на полимеризацию оказывает вода: с увеличением ее количества вязкость расплава уменьшается. Например, вязкость безводного гранитного расплава при $t=1200°C$ составляет $n\cdot10^3$ пуаз. Это указывает на значительную полимеризацию $SiO_2$. Тот же расплав с 3% $H_2O$ имеет уже вязкость $n\cdot10^{4,5}$ пуаз, а с 10% $H_2O$ — $10^{2,8}$ пуаз. Следовательно, вода способствует деполимеризации кремнекислородных единиц. В том же направлении влияет и фтор. Растворимость воды в силикатных расплавах изучалась экспериментально И. А. Островским, Н. И. Хитаровым, А. А. Кадиком и др.

Меньшее значение по сравнению с силикатными и алюмосиликатными анионами в магме имеют анионы $OH^-$, $PO_4^{3-}$, $BO_3^{3-}$, $S_2^-$ и др. Имеется в магме и анион $O_2^{2-}$ — продукт диссоциации воды, а в безводных расплавах и окислов:

$$K_2O \rightarrow 2K^+ + O^{2-}$$
$$MgO \rightarrow Mg^{2+} + O^{2-}$$

Существуют в магме и молекулы, например MgO. В целом *магма — ионно-электронная микрогетерогенная жидкость.* Важной составной частью ее являются летучие компоненты, растворенные в расплаве благодаря высокому давлению. Газы увеличивают подвижность магмы и понижают температуру ее плавления. Главным летучим компонентом большинства магм являются водяные пары; их содержание колеблется от 0,5 до 8% (на основе определения различными косвенными методами).

По А. А. Кадику, при давлении $10^8$ Па кислые расплавы могут растворить 3,3% $H_2O$, основные — 3%, ультраосновные — 2%. При $5\cdot10^8$ Па кислые магмы способны растворить уже 13% $H_2O$, основные — 8% и ультраосновные — 4—5%. При $10^9$ Па гранитная магма способна растворить 22% $H_2O$, а базальтовая — 14%. Часть воды, растворенной в магме, диссоциирована, часть связана в соединениях типа $Si(OH)_{4-6}$, ROH и т. д., а часть находится в молекулярной форме.

Углекислого газа в магме приблизительно в 20 раз меньше, чем воды (по А. Кадику и др., при давлении $3 \cdot 10^8 — 5 \cdot 10^8$ Па растворимость $CO_2$ в кислых и основных магмах достигает 0,1—0,6%).

Значительно меньше в магме $H_2S$, HCl, HF, $N_2$, CO, $H_2$, $CH_4$, $F_2$, $Cl_2$, $GeO_2$, $SiO_2$, $H_3BO_3$ и других газов. Следовательно, главные летучие компоненты большинства магм — $H_2O$ и $CO_2$.

По Л. В. Таусону, для гранитоидных магм характерна следующая ориентировочная концентрация главных летучих компонентов (в %):

| *Компонент* | *Процент* | *Компонент* | *Процент* |
|---|---|---|---|
| Вода | 3 | Фтор | 0,1 |
| Углекислота | 0,6 | Сера | 0,06 |
| Хлор | 0,2 | | |

Метан, по представлениям И. А. Петерсилье, основанным на термодинамических расчетах, образуется в магме по реакции

$$4CO + 8H_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + CH_4$$

Другие предельные углеводороды могут образоваться из метана:

$$CH_4 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H_2$$
$$CH_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + H_2 \text{ и т. д.}$$

О существовании углеводородов в магме свидетельствует распространение в изверженных горных породах дисперсного битумного вещества, так называемого «остаточного углерода» (нерастворимого в органических растворителях). Содержание битумов составляет $0{,}0n — 0{,}n\%$.

Многие тяжелые металлы образуют в магме летучие соединения, что существенно для рудообразования.

**Окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия.** Индикаторами окислительно-восстановительных условий магмы в основном служат формы нахождения химических элементов в горных породах и особенно соотношение $Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}$, а также состав газово-жидких включений в минералах ($H_2$, CO, $CH_4$, $CO : CO_2$, $H_2 : H_2O$ и т. д.).

Флюиды, поступающие в магму из верхней мантии, преимущественно имеют восстановительную природу: для них характерны $CH_4$, CO и $H_2$. Восстановителями в магме служат также $Fe^{2+}$, $H_2S$ и другие соединения и ионы.

Важным восстановителем является водород, который обнаружен в гранитах Нигерии, щелочных породах Кольского полуострова и во многих других изверженных породах. Образование водорода связывают с различными реакциями, как, например:

$$CH_4 + 2H_2O = CO + 4H_2$$
$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$$
$$MeO + CH_4 = Me + CO + 2H_2$$
$$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$$
$$CH_4 + 2(O) = CO + H_2O + H_2$$

где (O) означает кислород в составе окисла.

В отличие от зоны гипергенеза в магматических расплавах $H_2O$ и $CO_2$ могут быть окислителями:

$$3FeO + CO_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4 + CO$$
$$3Fe_2O_3 + CO \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + CO_2$$
$$3Fe_2SiO_4 + 3Mg_2SiO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + 6MgSiO_3 + 2H_2$$

В магме могут протекать и реакции с выделением свободного кислорода ($Fe_2O_3 + SiO_2 = Fe_2SiO_4 + {}^1/_2O_2$ и др.), который, однако, не может существовать долго, так как окисляет двухвалентное железо. Это хорошо согласуется с данными анализов газов, захороненных в магматических минералах, не содержащих свободного кислорода.

Показателем окислительно-восстановительных условий магмы служит также фугитивность кислорода ($fO_2$), рассчитываемая с помощью термодинамических методов из различных равновесных реакций, как, например, $12FeSi_{0,5}O_2 + O_2 \rightarrow 6FeSiO_3 + 2Fe_3O_4$; ($fO_2$ этой реакции при $t=1150°C$ равна $10^{-12,66}$ Па, по И. Д. Рябчикову) [1].

В магме фугитивность кислорода зависит от соотношения $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$, $H_2O$ и $H_2$ и других так называемых буферных равновесий. Так, расчеты И. Д. Рябчикова для основной магмы Скаергаардского массива (Гренландия), где $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ равно 0,141, а температура ликвидуса 1230°С, дают величину $fO_2=10^{-14,07}$ Па.

А. А. Маракушев и Л. Л. Перчук вычислили $fO_2$ для различных магм. Для дацитов и андезитов ($T=950°C$) была получена $fO_2=10^{-15,7}$ Па (среднее из 13 образцов), для базальта — $10^{-15,1}$ ($T=1125°C$), для габбро Скаергаарда — $10^{-19,3}$ ($T=845°C$), для гранита из Калифорнии — $10^{-23,4}$ ($T=600°C$), для эклогитов Урала — $10^{-42,5}$ Па ($T=415°C$). Главной причиной колебания количества кислорода в магме, по И. С. Малахову, является диссоциация водяного пара, которая, вероятно, происходит не только под влиянием высокой температуры, но и в результате радиолиза (с. 92).

По окислительно-восстановительным условиям магмы занимают среднее положение в системах земной коры и Земли в целом. Для них не характерны столь восстановительные условия, как в земном ядре, гидротермальных системах или болотах земной поверхности, и столь окислительные, как в реках, морях, океанах, озерах, многих почвах с их высоким содержанием свободного кислорода.

По окислительно-восстановительным условиям магмы неоднородны, о чем свидетельствуют различные отношения $Fe^{2+}$ к $Fe^{3+}$.

Прямой зависимости окислительно-восстановительных условий от петрографических типов пород нет. В одном и том же типе встречаются резко различные отношения $Fe^{3+}$ к $Fe^{2+}$. Например, в гранитах рапакиви $Fe^{2+} \gg Fe^{3+}$, в обычных гранитах — $Fe^{2+} > Fe^{3+}$, в некоторых щелочных гранитах — $Fe^{3+} > Fe^{2+}$.

В магме нет столь кислых и щелочных сред, как на земной поверхности, где pH колеблется от 0 до 12. Преобладание сильных катионов ($Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{2+}$) над сильными анионами ($Cl^-$, $F^-$, $O_2^{2-}$, $CO_3^{2-}$, $OH^-$ и др.) определяет господство в магме слабощелочной среды.

Богатство гранитной магмы кислотными летучими компонентами — $H_2O$, $CO_2$, HCl и HF — определяет ее меньшую щелочность по сравнению с основной магмой.

## ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

В петрологии широко используется классификация изверженных пород по содержанию $SiO_2$ и соотношению $R_2O : RO$. Различают две крупные ассоциации пород — щелочноземельную и щелочную. Несколько особняком

[1] Фугитивность (летучесть) — функция, характеризующая способность вещества покидать данную фазу; она выражается в единицах давления. В магме фугитивность связана с давлением насыщенного пара и становится равной ему, если к пару применимы законы идеальных газов. Величина фугитивности по отношению к парциальному давлению газа аналогична величине активности по отношению к концентрации. При больших давлениях и низких температурах фугитивность сильно отличается от давления. Фугитивность также называют «исправленным давлением», так как она отвечает тому давлению, которое должна производить данная реальная система, чтобы оказывать такое же действие, как и идеальная система» (М. Х. Карапетьянц).

Таблица 15. Среднее содержание химических элементов в главных типах пород (по А. П. Виноградову, 1962 и А. А. Беусу, 1975)

| Элементы | По А. П. Виноградову (1962)* | | | | По А. А. Беусу (1975) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ультраосновные породы (дуниты и др.) | основные породы (базальты и др.) | средние породы (диориты и андезиты) | кислые породы (граниты и гранодиориты и др.) | граниты | гранодиориты |
| H | — | (0,12) | (0,11) | — | 0,06 | 0,09 |
| He | — | — | — | — | $6 \cdot 10^{-5}$ см³ на 1 г породы | |
| Li | $5 \cdot 10^{-5}$ ($0{,}2 \cdot 10^{-3}$) | $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ ($2{,}5 \cdot 10^{-3}$) | $4 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}8 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ |
| Be | $2 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ | $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ |
| B | $1 \cdot 10^{-4}$ ($0{,}3 \cdot 10^{-3}$) | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ ($0{,}9 \cdot 10^{-3}$) | $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ |
| C | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ ($2 \cdot 10^{-2}$) | $2 \cdot 10^{-2}$ ($3 \cdot 10^{-2}$) | $3 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ |
| N | $6 \cdot 10^{-4}$ ($1 \cdot 10^{-3}$) | $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ ($3{,}5 \cdot 10^{-3}$) | $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ ($2 \cdot 10^{-3}$) | $2 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| O | 42,5 (43,7) | 43,5 (44,5) | 46,0 (47,0) | 48,7 | 48,7 | 48,00 |
| F | $1 \cdot 10^{-2}$ | $3{,}7 \cdot 10^{-2}$ ($4 \cdot 10^{-2}$) | $5 \cdot 10^{-2}$ | $8 \cdot 10^{-2}$ | $8{,}3 \cdot 10^{-2}$ | $6{,}3 \cdot 10^{-2}$ |
| Ne | — | — | — | — | $7{,}7 \cdot 10^{-8}$см³ на 1 г породы | |
| Na | $5{,}7 \cdot 10^{-1}$ (0,18) | 1,94 (1,90) | 3,0 (2,60) | 2,77 | 2,66 | 2,78 |
| Mg | 25,9 (20,50) | 4,50 | 2,18 (2,20) | 0,56 | 0,33 | 1,10 |
| Al | 0,45 (2,40) | 8,76 (8,50) | 8,85 (8,90) | 7,70 | 7,40 | 8,60 |
| Si | 19,0 (20,0) | 24,0 (23,0) | 26,0 (27,5) | 32,3 | 34,0 | 30,5 |
| P | $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ (0,05) | $1{,}4 \cdot 10^{-1}$ (0,15) | $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ (0,11) | $7 \cdot 10^{-2}$ | 0,06 | 0,11 |
| S | $1 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ ($4 \cdot 10^{-2}$) | $4 \cdot 10^{-2}$ | 0,04 | 0,04 |

| Элементы | По А. П. Виноградову (1962) | | | | По А. А. Беусу (1975) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ультраосновные породы (дуниты и др.) | основные породы (базальты и др.) | средние породы (диориты и андезиты) | кислые породы (граниты и гранодиориты и др.) | граниты | гранодиориты |
| Cl | $5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ ($6 \cdot 10^{-3}$) | $1 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ |
| Ar | — | — | — | — | $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ см$^3$ на 1 г породы | |
| K | $3 \cdot 10^{-2}$ (0,05) | $8{,}3 \cdot 10^{-1}$ (0,70) | 2,3 (1,50) | 3,34 | 3,50 | 2,52 |
| Ca | 0,70 (3,40) | 6,72 (7,30) | 4,65 (4,60) | 1,58 | 1,12 | 2,40 |
| Sc | $5 \cdot 10^{-4}$ ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$) | $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ ($3{,}0 \cdot 10^{-3}$) | $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ ($2 \cdot 10^{-3}$) | $3 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ |
| Ti | $3 \cdot 10^{-2}$ (0,35) | $9 \cdot 10^{-1}$ ($8 \cdot 10^{-1}$) | $8 \cdot 10^{-1}$ ($6 \cdot 10^{-1}$) | $2{,}3 \cdot 10^{-1}$ | 0,17 | 0,38 |
| V | $4 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ ($2{,}5 \cdot 10^{-2}$) | $1 \cdot 10^{-2}$ ($1{,}5 \cdot 10^{-2}$) | $4 \cdot 10^{-3}$ | $4{,}4 \cdot 10^{-3}$ | $8{,}8 \cdot 10^{-3}$ |
| Cr | $2 \cdot 10^{-1}$ ($1{,}6 \cdot 10^{-1}$) | $2 \cdot 10^{-2}$ ($1{,}7 \cdot 10^{-2}$) | $5 \cdot 10^{-3}$ ($5{,}5 \cdot 10^{-3}$) | $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}1 \cdot 10^{-2}$ | $0{,}22 \cdot 10^{-2}$ |
| Mn | $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ ($1 \cdot 10^{-1}$) | $2 \cdot 10^{-1}$ ($1{,}2 \cdot 10^{-1}$) | $1{,}2 \cdot 10^{-1}$ | $6 \cdot 10^{-2}$ | $4 \cdot 10^{-2}$ | $7 \cdot 10^{-2}$ |
| Fe | 9,85 (8,70) | 8,56 (8,40) | 5,85 (5,50) | 2,70 | 1,83 | 3,30 |
| Co | $2 \cdot 10^{-2}$ ($1{,}5 \cdot 10^{-2}$) | $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ ($4{,}8 \cdot 10^{-3}$) | $1 \cdot 10^{-3}$ ($0{,}9 \cdot 10^{-3}$) | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $7 \cdot 10^{-4}$ |
| Ni | $2 \cdot 10^{-1}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ ($1{,}3 \cdot 10^{-2}$) | $5{,}5 \cdot 10^{-3}$ ($5 \cdot 10^{-3}$) | $8 \cdot 10^{-4}$ | $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ |
| Cu | $2 \cdot 10^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-3}$) | $1 \cdot 10^{-2}$ ($8{,}7 \cdot 10^{-3}$) | $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ ($4 \cdot 10^{-3}$) | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ |
| Zn | $3 \cdot 10^{-3}$ ($5 \cdot 10^{-3}$) | $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ ($1{,}05 \cdot 10^{-2}$) | $7{,}2 \cdot 10^{-3}$ ($7{,}5 \cdot 10^{-3}$) | $6 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}9 \cdot 10^{-3}$ | $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ |
| Ga | $2 \cdot 10^{-4}$ ($1{,}5 \cdot 10^{-4}$) | $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ ($1{,}7 \cdot 10^{-3}$) | $2 \cdot 10^{-3}$ ($1{,}7 \cdot 10^{-3}$) | $2 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| Ge | $1 \cdot 10^{-4}$ ($1{,}5 \cdot 10^{-4}$) | $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ ($1{,}3 \cdot 10^{-4}$) | $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ ($1{,}3 \cdot 10^{-4}$) | $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ |
| As | $5 \cdot 10^{-5}$ ($1 \cdot 10^{-4}$) | $2 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ ($2 \cdot 10^{-4}$) | $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ |

| Элементы | По А. П. Виноградову (1962) | | | | По А. А. Беусу (1975) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ультраосновные породы (дуниты и др.) | основные породы (базальты и др.) | средние породы (диориты и андезиты) | кислые породы (граниты и гранодиориты и др.) | граниты | гранодиориты |
| Se | $5\cdot10^{-6}$ | $5\cdot10^{-6}$ ($1{,}3\cdot10^{-5}$) | $5\cdot10^{-6}$ ($1{,}4\cdot10^{-5}$) | $5\cdot10^{-6}$ | $1{,}4\cdot10^{-5}$ | $1{,}4\cdot10^{-5}$ |
| Br | $5\cdot10^{-5}$ ($1\cdot10^{-4}$) | $3\cdot10^{-4}$ ($3{,}6\cdot10^{-4}$) | $4{,}5\cdot10^{-4}$ ($4{,}5\cdot10^{-4}$) | $1{,}7\cdot10^{-4}$ | $1{,}3\cdot10^{-4}$ | $4\cdot10^{-4}$ |
| Kr | — | — | — | — | $4{,}4\cdot10^{-9}$ см³ на 1 г породы | |
| Rb | $2\cdot10^{-4}$ ($5\cdot10^{-4}$) | $4{,}5\cdot10^{-3}$ ($5\cdot10^{-3}$) | $1\cdot10^{-2}$ ($1{,}1\cdot10^{-2}$) | $2\cdot10^{-2}$ | $2{,}1\cdot10^{-2}$ | $1{,}6\cdot10^{-2}$ |
| Sr | $1\cdot10^{-3}$ ($0{,}1\cdot10^{-3}$) | $4{,}4\cdot10^{-2}$ ($4{,}7\cdot10^{-2}$) | $8\cdot10^{-2}$ ($4{,}5\cdot10^{-2}$) | $3\cdot10^{-2}$ | $1{,}1\cdot10^{-2}$ | $4{,}4\cdot10^{-2}$ |
| Y | — ($n\cdot10^{-5}$) | $2\cdot10^{-3}$ ($2{,}1\cdot10^{-3}$) | — ($2{,}9\cdot10^{-3}$) | $3{,}4\cdot10^{-3}$ | $4\cdot10^{-3}$ | $3{,}4\cdot10^{-3}$ |
| Zr | $3\cdot10^{-3}$ ($4{,}5\cdot10^{-3}$) | $1\cdot10^{-2}$ ($1{,}1\cdot10^{-2}$) | $2{,}6\cdot10^{-2}$ ($1{,}4\cdot10^{-2}$) | $2\cdot10^{-2}$ | $1{,}8\cdot10^{-2}$ | $1{,}6\cdot10^{-2}$ |
| Nb | $1\cdot10^{-4}$ ($1{,}6\cdot10^{-3}$) | $2\cdot10^{-3}$ ($1{,}9\cdot10^{-3}$) | $2\cdot10^{-3}$ | $2\cdot10^{-3}$ | $2{,}1\cdot10^{-3}$ | $2\cdot10^{-3}$ |
| Mo | $2\cdot10^{-5}$ ($3\cdot10^{-5}$) | $1{,}4\cdot10^{-4}$ ($1{,}5\cdot10^{-4}$) | $9\cdot10^{-5}$ ($1{,}1\cdot10^{-4}$) | $1\cdot10^{-4}$ | $1{,}3\cdot10^{-4}$ | $1{,}2\cdot10^{-4}$ |
| Ru | — | — | — | — | — | — |
| Rh | — | — | — | — | — | — |
| Pd | $1{,}2\cdot10^{-5}$ ($5\cdot10^{-7}$) | $1{,}9\cdot10^{-6}$ ($2\cdot10^{-7}$) | — ($n\cdot10^{-7}$) | $1\cdot10^{-6}$ | $n\cdot10^{-8}$ | $n\cdot10^{-8}$ |
| Ag | $5\cdot10^{-6}$ ($6\cdot10^{-6}$) | $1\cdot10^{-5}$ ($1{,}1\cdot10^{-5}$) | $7\cdot10^{-6}$ | $5\cdot10^{-6}$ | $3{,}7\cdot10^{-6}$ | $5{,}1\cdot10^{-6}$ |
| Cd | $5\cdot10^{-6}$ ($1\cdot10^{-6}$) | $1{,}9\cdot10^{-5}$ ($2{,}2\cdot10^{-5}$) | — ($1{,}8\cdot10^{-5}$) | $1\cdot10^{-5}$ | $1{,}3\cdot10^{-5}$ | $1{,}6\cdot10^{-5}$ |
| In | $1{,}3\cdot10^{-6}$ ($1\cdot10^{-6}$) | $2{,}2\cdot10^{-5}$ | — ($2{,}2\cdot10^{-5}$) | $2{,}6\cdot10^{-5}$ | $2{,}6\cdot10^{-5}$ | $2{,}4\cdot10^{-5}$ |
| Sn | $5\cdot10^{-5}$ | $1{,}5\cdot10^{-4}$ | — ($1{,}6\cdot10^{-4}$) | $3\cdot10^{-4}$ | $3\cdot10^{-4}$ | $2{,}5\cdot10^{-4}$ |
| Sb | $1\cdot10^{-5}$ | $1\cdot10^{-4}$ ($2\cdot10^{-5}$) | $2\cdot10^{-5}$ | $2{,}6\cdot10^{-5}$ | $2\cdot10^{-5}$ | $2\cdot10^{-5}$ |

| Элементы | По А. П. Виноградову (1962) | | | | По А. А. Беусу (1975) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ультраосновные породы (дуниты и др.) | основные породы (базальты и др.) | средние породы (диориты и андезиты) | кислые породы (граниты и гранодиориты и др.) | граниты | гранодиориты |
| Te | $1\cdot10^{-7}$ ($n\cdot10^{-8}$) | $1\cdot10^{-7}$ | $1\cdot10^{-7}$ | $1\cdot10^{-7}$ | $1.10^{-7}$ | $1\cdot10^{-7}$ |
| I | $1\cdot10^{-6}$ ($5\cdot10^{-5}$) | $5\cdot10^{-5}$ | $3\cdot10^{-5}$ ($5\cdot10^{-7}$) | $4\cdot10^{-5}$ | $5\cdot10^{-5}$ | $5\cdot10^{-5}$ |
| Xe | — | — | — | — | $3{,}4\cdot10^{-10}$ см³ на 1г породы | |
| Cs | $1\cdot10^{-5}$ ($n\cdot10^{-5}$) | $1\cdot10^{-4}$ ($1{,}1\cdot10^{-4}$) | — ($1{,}5\cdot10^{-4}$) | $5\cdot10^{-4}$ | $5\cdot10^{-4}$ | $2\cdot10^{-4}$ |
| Ba | $1\cdot10^{-4}$ ($0{,}4\cdot10^{-4}$) | $3\cdot10^{-2}$ ($3{,}3\cdot10^{-2}$) | $6{,}5\cdot10^{-2}$ ($3{,}8\cdot10^{-2}$) | $8{,}3\cdot10^{-2}$ | $8{,}4\cdot10^{-2}$ | $4{,}5\cdot10^{-2}$ |
| La | — ($n\cdot10^{-5}$) | $2{,}7\cdot10^{-3}$ ($1{,}5\cdot10^{-3}$) | — ($3\cdot10^{-3}$) | $6\cdot10^{-3}$ | $5{,}5\cdot10^{-3}$ | $4\cdot10^{-3}$ |
| Ce | — ($n\cdot10^{-5}$) | $4{,}5\cdot10^{-4}$ ($4{,}8\cdot10^{-3}$) | — ($6{,}5\cdot10^{-3}$) | $1\cdot10^{-2}$ | $9{,}2\cdot10^{-3}$ | $8\cdot10^{-3}$ |
| Pr | — ($n\cdot10^{-5}$) | $4\cdot10^{-4}$ ($4{,}6\cdot10^{-4}$) | — ($6{,}2\cdot10^{-4}$) | $1{,}2\cdot10^{-3}$ | $8{,}8\cdot10^{-4}$ | $7{,}5\cdot10^{-4}$ |
| Nd | — ($n\cdot10^{-5}$) | $2\cdot10^{-3}$ | — ($2{,}7\cdot10^{-3}$) | $4{,}6\cdot10^{-3}$ | $3{,}7\cdot10^{-3}$ | $3{,}2\cdot10^{-3}$ |
| Pm | — | — | — | — | — | — |
| Sm | — ($n\cdot10^{-5}$) | $5\cdot10^{-4}$ ($5{,}3\cdot10^{-4}$) | — ($7{,}5\cdot10^{-4}$) | $9\cdot10^{-4}$ | $10{,}10^{-4}$ | $8{,}5\cdot10^{-4}$ |
| Eu | $1\cdot10^{-6}$ ($n\cdot10^{-5}$) | $1\cdot10^{-4}$ ($0{,}8\cdot10^{-4}$) | — ($1{,}2\cdot10^{-4}$) | $1{,}5\cdot10^{-4}$ | $1{,}6\cdot10^{-4}$ | $1{,}4\cdot10^{-4}$ |
| Gd | — ($n\cdot10^{-5}$) | $5\cdot10^{-4}$ ($5{,}3\cdot10^{-4}$) | — ($7{,}5\cdot10^{-4}$) | $9\cdot10^{-4}$ | $10\cdot10^{-4}$ | $8{,}5\cdot10^{-4}$ |
| Tb | — ($n\cdot10^{-5}$) | $8\cdot10^{-5}$ | — ($1{,}2\cdot10^{-4}$) | $2{,}5\cdot10^{-4}$ | $1{,}6\cdot10^{-4}$ | $1{,}4\cdot10^{-4}$ |
| Dy | $5\cdot10^{-6}$ ($n\cdot10^{-5}$) | $2\cdot10^{-4}$ ($3{,}8\cdot10^{-4}$) | — ($5{,}2\cdot10^{-4}$) | $6{,}7\cdot10^{-4}$ | $7{,}2\cdot10^{-4}$ | $6{,}1\cdot10^{-4}$ |
| Ho | — ($n\cdot10^{-5}$) | $1\cdot10^{-4}$ ($1{,}1\cdot10^{-4}$) | — ($1{,}5\cdot10^{-4}$) | $2\cdot10^{-4}$ | $2\cdot10^{-4}$ | $1{,}8\cdot10^{-4}$ |
| Er | — ($n\cdot10^{-5}$) | $2.10^{-4}$ ($2{,}1\cdot10^{-4}$) | — ($2{,}8\cdot10^{-4}$) | $4\cdot10^{-4}$ | $4\cdot10^{-4}$ | $3{,}2\cdot10^{-4}$ |

| Элементы | По А. П. Виноградову (1962) | | | | По А. А. Беусу (1975, 1976) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ультраосновные породы (дуниты и др.) | основные породы (базальты и др.) | средние породы (диориты и андезиты) | кислые породы (граниты и гранодиориты и др.) | граниты | гранодиориты |
| Tm | — ($n \cdot 10^{-6}$) | $2 \cdot 10^{-5}$ | — ($0{,}2 \cdot 10^{-4}$) | $3 \cdot 10^{-5}$ | $0{,}3 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}3 \cdot 10^{-4}$ |
| Yb | — ($n \cdot 10^{-5}$) | $2 \cdot 10^{-4}$ ($2{,}1 \cdot 10^{-4}$) | — ($2{,}8 \cdot 10^{-4}$) | $4 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ |
| Lu | — ($n \cdot 10^{-5}$) | $6 \cdot 10^{-5}$ | — ($8 \cdot 10^{-5}$) | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| Hf | $1 \cdot 10^{-5}$ ($0{,}5 \cdot 10^{-4}$) | $1 \cdot 10^{-4}$ ($2{,}2 \cdot 10^{-4}$) | $1 \cdot 10^{-4}$ ($2{,}8 \cdot 10^{-4}$) | $1 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ |
| Ta | $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ ($0{,}2 \cdot 10^{-5}$) | $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ ($0{,}5 \cdot 10^{-4}$) | $7 \cdot 10^{-5}$ ($1{,}2 \cdot 10^{-4}$) | $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ |
| W | $1 \cdot 10^{-5}$ ($1 \cdot 10^{-5}$) | $1 \cdot 10^{-4}$ ($7 \cdot 10^{-5}$) | $1 \cdot 10^{-4}$ ($1{,}2 \cdot 10^{-4}$) | $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ |
| Re | — | $7{,}1 \cdot 10^{-8}$ | — | $6{,}7 \cdot 10^{-8}$ | $6{,}7 \cdot 10^{-8}$ | — |
| Os | — | — | — | — | — | — |
| Ir | — | — ($2{,}2 \cdot 10^{-8}$) | — | $6{,}3 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-8}$ | — |
| Pt | $2 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | — | — | — | — |
| Au | $5 \cdot 10^{-7}$ ($6 \cdot 10^{-7}$) | $4 \cdot 10^{-7}$ ($3{,}6 \cdot 10^{-7}$) | — ($2{,}8 \cdot 10^{-7}$) | $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ | $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ | $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ |
| Hg | $1 \cdot 10^{-6}$ ($6{,}4 \cdot 10^{-6}$) | $9 \cdot 10^{-6}$ ($6{,}5 \cdot 10^{-6}$) | — ($2{,}11 \cdot 10^{-6}$) | $8 \cdot 10^{-6}$ | $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ | $2{,}9 \cdot 10^{-6}$ |
| Tl | $1 \cdot 10^{-6}$ ($0{,}6 \cdot 10^{-4}$) | $2 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ ($1 \cdot 10^{-4}$) | $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ |
| Pb | $1 \cdot 10^{-5}$ ($1 \cdot 10^{-4}$) | $8 \cdot 10^{-4}$ ($6 \cdot 10^{-4}$) | $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ ($1{,}2 \cdot 10^{-3}$) | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ |
| Bi | $1 \cdot 10^{-7}$ | $7 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ ($8 \cdot 10^{-7}$) | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| Po | — | — | — | — | — | — |
| Rn | — | — | — | — | — | — |

| Элементы | По А. П. Виноградову (1962) | | | | По А. А. Беусу (1975) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ультраосновные породы (дуниты и др.) | основные породы (базальты и др.) | средние породы (диориты и андезиты) | кислые породы (граниты и гранодиориты и др.) | граниты | гранодиориты |
| Ra | — | — | — | — | — | — |
| Ac | — | — | — | — | — | — |
| Th | $5\cdot10^{-7}$ ($4\cdot10^{-7}$) | $3\cdot10^{-4}$ ($4\cdot10^{-4}$) | $7\cdot10^{-4}$ | $1{,}8\cdot10^{-3}$ | $1{,}7\cdot10^{-3}$ | $1{,}2\cdot10^{-3}$ |
| Pa | — | — | — | — | — | — |
| U | $3\cdot10^{-7}$ ($1\cdot10^{-7}$) | $5\cdot10^{-5}$ ($1\cdot10^{-4}$) | $1{,}8\cdot10^{-4}$ ($2{,}0\cdot10^{-4}$) | $3{,}5\cdot10^{-4}$ ($2{,}5\cdot10^{-4}$) | $3\cdot10^{-4}$ | $2{,}5\cdot10^{-4}$ |

* Для многих элементов числа Виноградова и Беуса одинаковы, в случае расхождения в скобках приведены кларки по А. А. Беусу.

стоят граниты и гранитоиды. Щелочноземельные породы в свою очередь по содержанию $SiO_2$ разделяют на ультраосновные, основные и средние. Эти и подобные им петрологические классификации отражают важные геохимические особенности пород.

Большое значение для геохимической характеристики магматических систем имеют данные о среднем содержании элементов в основных типах изверженных пород (табл. 15).

Вычисление кларков концентрации элементов в породах позволяет выявить геохимическую специализацию пород, охарактеризовать ее количественно с помощью различных показателей. В. И. Рехарский предложил рассчитывать коэффициенты накопления $K_I$, $K_{II}$, $K_{III}$ на основе соотношения содержания элементов в ультраосновных $C_у$, основных $C_о$, средних $C_с$ и кислых $C_к$ породах:

$$K_I = \frac{3C_у}{C_о + C_с + C_к};\quad K_{II} = \frac{C_у + C_о}{C_с + C_к};$$

$$K_{III} = \frac{C_у + C_о + C_с}{3C_к}.$$

Средний коэффициент накопления ($K_{ср}$) рассчитывается по формуле

$$K_{ср} = \frac{K_I + K_{II} + K_{III}}{3}.$$

Определение значений этих коэффициентов показало, что в ультраосновных породах концентрируются Ni, Cr, Co, Mg, Mn, Fe; в основных — Cu, Ca, Ag, Sb, Zn, V; в средних — P, Br, Cd; в кислых и субщелочных — U, W, Mo, Be, Sn, Pb, Si, Al, K, Na, Li, Rb, F, Cl, Tl, Ta и др.

П. П. Смолин приводит следующую группировку элементов по «типам дисперсии кларков в силикатной оболочке»:

I. Существенно центростремительные (подкоровые): а) полярно-подкоровые — Te, Se, Ni, ΣPt, S, Co, Au, Cr, Fe (с заметным минимумом в верхней мантии Hg); б) с максимумом кларка в верхней мантии Mg (отчасти Cr).

II. Слабо дифференцирующиеся (транзитные и субтранзитные): а) центростремительные — Ag, Ge, Mn, отчасти C, Cu; б) центробежные — O, Si, Cd, Zn, V, Sc.

III. Существенно центробежные (коровые): а) с максимумом кларка в промежуточных типах пород, в которые входят собственно базитовые — Sb, мезитовые — Br, Sr и субизомартные (с субравными в пределах шага 1,5 раза кларками) в коровых породах — Ca, Ti, Mo, I, Nb, P, As, Al, Na, N, Zr, Bi, Ga, B (с заметным минимумом в верхней мантии Hf); б) полярно-сиалитовые — Sn, In, W, Pb, K, Cl, F, C, Rb, Tl, Ta (с заметным минимумом в верхней мантии Be, Ba, Dy, Eu, Li, U, Th).

Сходные соотношения получаются и при использовании отношений кларков концентрации, предложенных автором (см. с. 181).

Типы магматических пород, выделяемые в петрологии, могут быть обоснованы и с геохимических позиций — на основе представлений о радиусах и валентности ионов, их соотношениях. Ценные построения в этой области принадлежат А. Е. Ферсману и его последователям. Изложенная ниже схема автора также основана на геохимических принципах.

Магма в основном представляет собой диссоциированную систему, поэтому в основу геохимической систематики магматизма можно положить соотношения между катионами и анионами. Естественно, что таксономическое значение имеют только распространенные ионы, т. е. ионы элементов с высокими кларками.

В магме господствуют силикатные и алюмосиликатные анионы, которые можно расположить в ряд по увеличению радиусов и силы кислот. Ряд соответствует последовательности — ультраосновные породы — основные — кислые. В этом же направлении про-

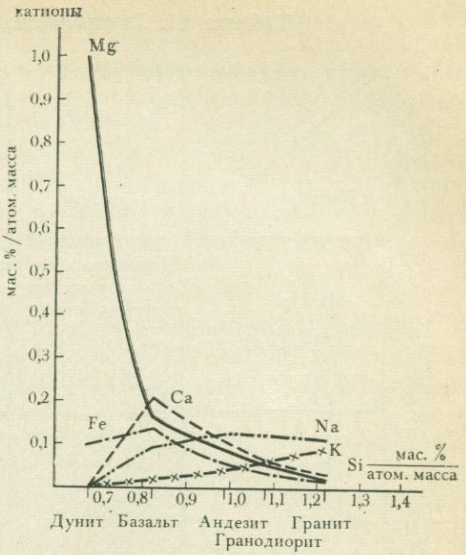



Рис. 53. Изменение содержания основных катионов и анионов при магматизме (содержание катионов и анионов в породах даны по А. А. Беусу с пересчетом на атомарные количества — $\frac{\text{массовые \%}}{\text{атомная масса}}$)

исходит усложнение структуры силикатов от изолированных кремнекислородных тетраэдров оливина и других ортосиликатов до цепочек тетраэдров в пироксенах, лент (двойных цепочек) в амфиболах, листов в слюдах и каркасов в полевых шпатах. Г. Г. Леммлейн в 1936 г. показал, что эта последовательность отвечает понижению энергии кристаллической решетки минералов, рассчитанной «на единицу скелета» (форстерит — 17 574, слюда — 12 560, полевые шпаты — 10 048 кДж). Уменьшение энергии решетки вполне естественно, так как при усложнении структуры силикатов увеличиваются размеры силикатных и алюмосиликатных анионов и, следовательно, понижаются ЭК.

Ряд отвечает также возрастанию количества летучих в магме, в том

**Таблица 16. Геохимическая систематика магматических пород**

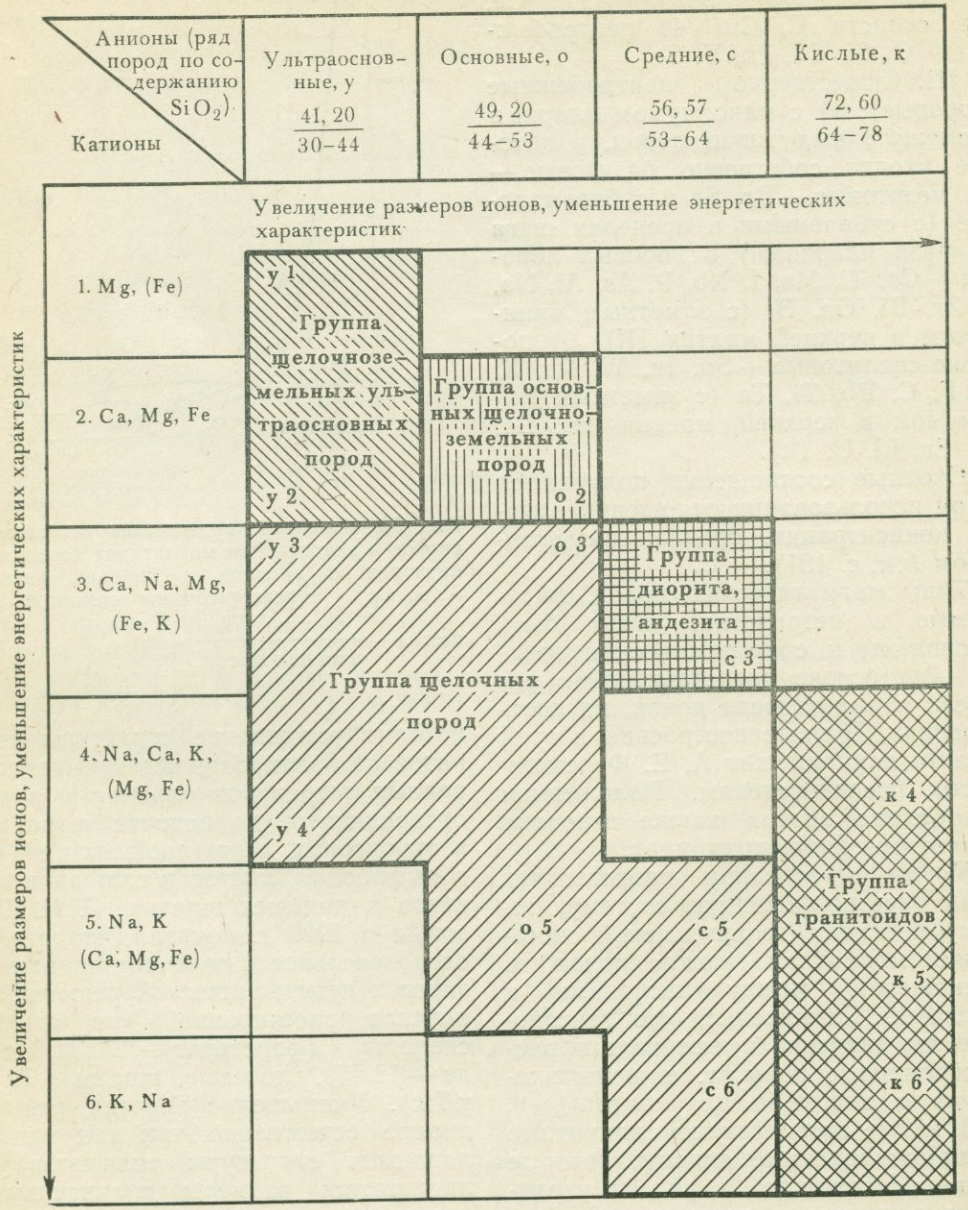



Рис. 54. Геохимическая систематика магматических пород:
41,20 — среднее содержание $SiO_2$, по А. А. Беусу; 44—53 — пределы колебаний содержания $SiO_2$

числе таких сильных анионогенов, как фтор и хлор.

С увеличением содержания $SiO_2$ в породах изменяется и катионный состав: уменьшается роль двухвалентных катионов — $Mg^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Ca^{2+}$ и возрастает роль одновалентных — $Na^+$ и $K^+$ (рис. 53). Растут и ионные радиусы, что свидетельствует об уменьшении энергетических характеристик ионов — ионного потенциала и ЭК. По содержанию ведущих катионов можно выделить 6 групп пород, из которых для первой характерно резкое преобладание магния, а для шестой — щелочных металлов (табл. 16).

Таким образом, *от ультраосновных пород к кислым увеличиваются радиусы катионов и анионов, уменьшаются энергетические характеристики ионов (ионный потенциал, ЭК), уменьшается энергия решетки минералов (при расчете «на единицу скелета»).*

На основе координат, характеризующих катионы и анионы, построена геохимическая систематика магматических пород (рис. 54). Каждый тип обозначен двойным индексом. На рис. 54 показаны также основные петрологические группы пород, состоящие из нескольких или одного типа. Особенно разнообразна группа щелочных пород. Дальнейшая характеристика геохимии магматических пород дана по петрологическим группам с учетом входящих в них типов.

## УЛЬТРАОСНОВНЫЕ И ОСНОВНЫЕ ПОРОДЫ

**Ультраосновные породы (ультрамафиты, ультрабазиты — у 1, у 2).** Дуниты, пироксениты и другие породы этой группы, по мнению большинства петрологов и геохимиков, имеют подкоровое происхождение, т. е. их генезис связан с верхней мантией.

Ультраосновные расплавы характеризуются низким потенциалом кислорода, содержат углеводородные флюиды. В этих породах обнаружен свободный водород, преобладает закисное железо, обнаружены недоокисленные формы титана ($Ti^{3+}$), углерод. Все это указывает на восстановительные условия ультраосновной магмы. В оливинах из кимберлитов был обнаружен даже $Cr^{2+}$ — показатель особо восстановительной среды. Ультраосновная магма содержит сравнительно мало водяных паров, она недосыщена $H_2O$. Формулы наиболее характерных минералов этих пород — оливина и пироксена — не содержат компонентов воды.

С ультраосновными породами связаны месторождения хромита, платины, титаномагнетитов, алмаза (в кимберлитовых трубках взрыва).

От типичных изверженных пород земной коры — гранитов и базальтов — ультрабазиты отличаются резко повышенным содержанием магния (25,9%), хрома (0,2) и никеля (0,2), пониженным содержанием кремния (19), низким — алюминия (0,45), натрия (0,57), калия (0,03) и титана (0,03%).

Сравнение ультрабазитов с гипотетическим средним составом земной коры ($^2/_3$ кислых пород + $^1/_3$ основных) позволяет установить по величинам кларков концентрации «ряды мантийности элементов»: Ni > Cr > Mg > > Co > Fe > Mn > Au > (O, Si, Ge, Se, Ag, Te) > (C, Sc, V) > Cd > Cu > (N, Cl, As) > (Na, S, Ca, Br) > (P, Zr, Mo, Sn, Sb) > F > Hg > Bi > (Ti, Ga) > > (B, W) > (Be, Al, Nb, In) > Sr > > Cs > I > Li > (K, Rb) > Tl > Ta > Pb > (Ba, U) > Th.

Наибольшей «мантийностью» характеризуются Ni, Cr, Mg, Co, Fe, Mn, наименьшей (из включенных в расчет) — Pb, Ba, U, Th. Характерными микроэлементами являются также платина и платиноиды, кото-

Таблица 17. Геохимические типы базальтоидов (по Л. В. Таусону)

| Элемент | Толеитовый тип | Андезитовый тип | Латитовый тип |
|---|---|---|---|
| | *В процентах* | | |
| Na | 2,0 | 2,7 | 2,7 |
| K | 0,2 | 1,3 | 2,5 |
| | *В γ/г* | | |
| Rb | 2 | 30 | 70 |
| Ba | 15 | 270 | 1470 |
| Sr | 110 | 385 | 1220 |
| Ni | 100 | 18 | 40 |
| Co | 30 | 24 | 22 |
| V | 350 | 175 | 185 |
| Cr | 300 | 55 | 70 |
| $K=\frac{Ba+Sr}{V+Cr}$ | 0,2 | 2,8 | 10,5 |

рые не попали в «ряды мантийности» из-за отсутствия точных данных об их кларках.

Среди ультраосновных пород преобладает тип *у 1* с господствующими катионами Mg и Fe (перидотиты, дуниты, меймечиты и др.). Реже встречаются породы, в которых наряду с большим количеством Mg и Fe наблюдается и значительное содержание Ca (9,70 в пироксенитах). К типу *у 2* относятся пикриты, кимберлиты, пироксениты.

**Основные породы (мафиты — базальты, габбро и др.— *о2*).** Происхождение основной магмы большинство петрологов и геохимиков связывают с процессами выплавления вещества мантии (см. с. 35).

Сравнение кларков основных пород с кларками земной коры позволило установить следующие ряды концентрации элементов: Ni>|Sc, Cr, Co|>Mg>|Ca, V, Cu|>|Ti, Mn, Sb|>Fe>|P, Zn, Cd|>|Br, Mo, Pd, Ag|>Sr>I>As>|Al, Ge, Hg|>|>|Se, Te, Hf, Re|>|N, O, Ga, La, Au|>In>Si>|Na, W, Bi|>Y>S>>Sn>Zr>F|C, Pb|>Li>Ba>B>>K>Rb>Cl>Cs>Th>|Tl, U|>>Ta>Be.

Для основных пород характерна концентрация Ni, Cr, Co, Mg, Mn. Это сближает их с ультраосновными породами. Специфическими элементами являются Sc, Ca, V, Cu, Ti, Sb, F, P, Zn, Cd. Наименее характерны для этой магмы Be, Ta, U, Tl, Th, Cs, Cl, Rb, K, B.

По Л. В. Таусону, существуют три основных геохимических типа базальтоидных магм — толеитовый, андезитовый и латитовый. Толеиты — наиболее распространенные петрохимические типы базальтов. Они насыщены $SiO_2$ и не содержат оливин (или бедны им).

Андезитовые серии — это известково-щелочные, а латиты — высококалиевые щелочные базальтоиды. Особый тип базальтоидных магм дает начало щелочным оливиновым базальтам, недосыщенным $SiO_2$ и богатым Mg (данный тип противопоставляется толеитовым базальтам). Каждый тип магмы формируется в различных геологических условиях. Для основных геохимических типов базальтов характерны различные содержания распространенных и редких элементов. Большое информационное значение имеет коэффициент $K=\frac{Ba+}{V+Cr}$. Крайние значения коэффициента разнятся в 52 раза (табл. 17).

С продуктами дифференциации основной магмы связано образование медно-никелевых (Норильск, Кольский полуостров), титано-магнетитовых (Урал) и других рудных месторождений.

**Протокристаллизация.** Этим термином Ферсман обозначил процессы кристаллизации ультраосновных и основных пород (ультрамафитов и ма-

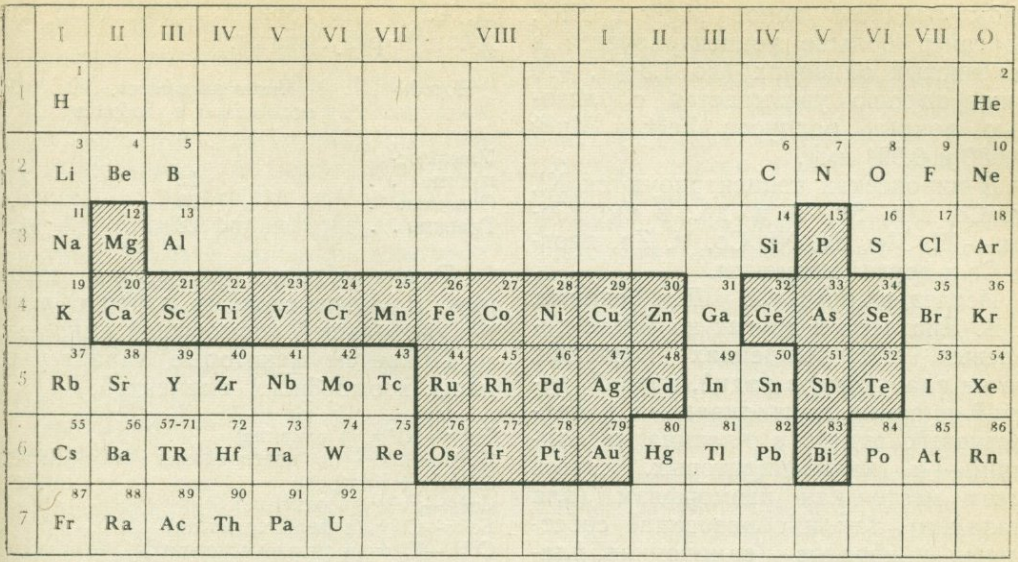



Рис. 55. Характерные элементы протокристаллизации

фитов). Характерные элементы протокристаллизации показаны на рис. 55. Многие из них имеют четные порядковые номера и валентности, малые радиусы ионов, бóльшие ЭК. По Ферсману, «к основным и ультраосновным магмам относятся атомы и ионы, обладающие максимальной устойчивостью ядра, максимальной механической, термической и электростатической прочностью и стойкостью решеток с минимальными запасами свободной энергии»[1]. С этими особенностями А. А. Сауков связывает особую техническую ценность продуктов протокристаллизации: их твердость (алмаз, корунд, платина и платиноиды), огнеупорность (корунд, хромит и др.).

В складчатых областях породы протокристаллизации слагают узкие и длинные «офиолитовые пояса», простирающиеся на многие тысячи километров. Таков гигантский Тихоокеанский пояс (Калифорния — Япония — Австралия), Альпийский пояс (Италия — Суматра), Уральский пояс и др. Эти же породы характерны для срединно-океанских структур Атлантического и Индийского океанов. Предполагают, что офиолитовые пояса материков представляют собой остатки океанической земной коры.

**Геохимия минералов.** Для оливинов, пироксенов и других минералов протокристаллизации характерны разнообразные элементы-примеси. Накопление примесей во многом объясняется законами изоморфизма. Так в оливинах преимущественно концентрируются элементы, способные изоморфно замещать $Fe^{2+}$ и $Mg^{2+}$. Это в первую очередь никель, содержание которого достигает 0,46%, и в меньшей степени кобальт (до 0,0 *n*%). Экспериментально были синтезированы никелевый и кобальтовый оливины ($Ni_2SiO_4$, $Co_2SiO_4$). В магнезиальных оливинах никеля больше, чем в железистых, что объясняется равен-

[1] Геохимия, т. III, 1937, с. 241.

ством радиусов ионов $Mg^{2+}$ и $Ni^{2+}$. Марганец больше концентрируется в железистых оливинах (до 1,3%), что также хорошо увязывается с близостью ионных радиусов $Fe^{2+}$ и $Mn^{2+}$ (0,080 и 0,091 нм).

В пироксенах концентрируются Ni, Cr, Co, Mn, Sc, V и др., в амфиболах — Ti, Mn, Sc, Ni, Co, V, Zn, иногда Cr и другие элементы.

Исследования А. Д. Генкина, В. В. Дистлера и других на медно-никелевых месторождениях показали, что из платиноидов родий, иридий, рутений и осмий накапливаются в пирротиновых рудах, а платина и палладий — в халькопиритовых. Здесь имеет место как изоморфизм (для палладия), так и образование собственных минералов (самородная платина).

Р. Моксхэм предложил вычислять коэффициент накопления $R$ микроэлементов в минералах, равный среднему кларку концентрации изучаемой группы элементов в данном минерале:

$$R=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{k_i}{K_i},$$

где $K_i$ — кларк элемента в литосфере, $k_i$ — содержание элемента в минерале, $n$ — число анализируемых элементов.

Д. Шоу приводит следующие ассоциации микроэлементов в гиперстенах и оливинах габбро Скаергаардской интрузии (скобки показывают, что элемент сильнее концентрируется в другом минерале):

| *Минерал* | *Элементы* | *R* |
|---|---|---|
| Плагиоклаз | Ga, Sr, Ba | 0,46 |
| Гиперстен . | Cr, V, Sc, Zr, Mn (Ni, Co) | 1,39 |
| Оливин . . | Mo, Ni, Co (Mn) | 1,68 |

Для пироксена из базальта $R=$ $=2{,}73$ (определялось 18 микроэлементов — B, Be, Ga, Cr и т. д.). Расчеты Д. Шоу для горных пород дали следующие результаты:

| *Породы* | *Число элементов, включенных в подсчет* | *R* |
|---|---|---|
| Ультраосновные . . | 12 | 3,41 |
| Основные . | 29 | 1,18 |
| Граниты . . | 28 | 1,14 |

Таким образом, минералы основных и ультраосновных пород обладают наибольшей изоморфной емкостью.

Приведем некоторые характерные пары изоморфных элементов:

$Fe^{2+}$—$Ni^{2+}$ (в оливине)
$Ca^{2+}$—$Na^{+}$ (в плагиоклазах $Na^{+}+Si^{4+}\rightleftarrows$ $\rightleftarrows Ca^{2+}+Al^{3+}$)
$Co^{2+}$—$Fe^{2+}$ (в оливине)
$Fe^{3+}$—$Cr^{3+}$ (в феррохромитах)
$Cr^{3+}$—$Ti^{3+}$ (в титаномагнетитах)
$Fe^{2+}$—$Fe^{3+}$ (в магнетите)
$Fe^{2+}$—$Mg^{2+}$ (оливин и другие силикаты)
$Fe^{2+}$—$Mn^{2+}$ (силикаты)
$Fe^{2+}$—$Pd^{3+}$ (самородная платина)
$Fe^{3+}$—$Si^{4+}$ (пироксены и др.)
$Fe^{3+}$—$Ti^{3+}$ (титаномагнетиты)
$Fe^{3+}$—$Ti^{4+}$ (титаномагнетиты, авгит)
$Fe^{2+}$—$Ti^{3+}$ (титаномагнетиты)
$Mg^{2+}$—$Ti^{3+}$ (титаномагнетиты)
$Mg^{2+}$—$Mn^{2+}$ (оливин, периклаз и др.).
$Mg^{2+}$—$Zn^{2+}$ (оливин, периклаз и др.)
$Mg^{2+}$—$Ti^{3+}$ (оливин)
Os—Pt, Os—Ru (осмирид)
$Sc^{3+}$—$Fe^{2+}$ (пироксены, амфиболы и др.)
$Sc^{3+}$—$Mg^{2+}$ (оливин, Fe—Mg=минералы)
$V^{3+}$—$Ti^{3+}$ (титаномагнетиты)

Однако примеси связаны не только с изоморфизмом. Методы локального анализа (электронный зонд и др.) показывают, что элементы-примеси образуют и самостоятельные минеральные фазы.

## КИСЛЫЕ ПОРОДЫ (ГРАНИТОИДЫ)

В группе кислых пород по соотношению Ca, Na и K выделяется три геохимических типа: *k4*, *k5* и *k6*. К типу *k4* относятся плагиограниты, гранодиориты, кварцевые диориты,

дациты, т. е. породы с несколько повышенным содержанием кальция. В типе *k5* основную роль играют Na и K, а роль Ca резко уменьшается. Сюда относятся многие типичные граниты, липариты, а также щелочные граниты и липариты, граносиениты. Тип *k6* также характеризуется господством Na и K, но роль K относительно возрастает, часто его по массе больше, чем натрия. Это некоторые «калиевые граниты», рапакиви, щелочные граниты, ингимбриты, некоторые липариты.

Геохимические типы гранитоидов выделяются и на основе других критериев.

Происхождение гранитной магмы долгое время являлось предметом дискуссий, которые не прекратились и в современную эпоху. Господствует представление о полигенетичности гранитоидов. Выделяют три главные генетические группы.

*Первая группа — типичные интрузивные гранитоиды* (ортограниты), образовавшиеся в результате палингенеза (анатексиса), т. е. переплавления осадочных и других пород земной коры с образованием кислой магмы и кристаллизации из нее гранитов. Имеются многочисленные геологические и петрологические доказательства реальности этого процесса[1]. Плавление осадочных и других пород происходит при погружении их в геосинклиналях на глубину 10—25 км и давлении $3 \cdot 10^8 — 8 \cdot 10^8$ Па. Подобные идеи еще в 20-х годах развивал В. И. Вернадский, считавший, что граниты — это «былые биосферы». К сходным выводам пришел и норвежский петролог Т. Барт, который писал, что возникновение изверженных пород обусловлено осадочными процессами. Полагают, что при палингенезе происходит поступление K, $SiO_2$ и $H_2O$ из глубин.

Огромные размеры гранитных батолитов определяют их внутреннюю неоднородность. В частности, к апикальным частям массивов направлен поток фтора, бора и других летучих, а также связанных с ними рудных элементов (*эманационная дифференциация*, см. с. 169), поэтому, по А. А. Беусу, апикальные части некоторых гранитных массивов обогащены литиевыми слюдами, тантало-ниобатами, топазом. Подобные породы он называет *апогранитами*. Глубина их формирования 1—3 км. Источником редких элементов могли быть как гранитная магма, так и глубинные растворы. С палингенными гранитоидами связаны рудные месторождения Ta, Cs, U, Li, Be, W, Mo, Sn, TR и т. д. (магматические и гидротермальные).

Для палингенных гранитоидов установлены важные историко-геохимические зависимости: в пределах определенного региона накопление в них редких элементов увеличивается с возрастом (оно мало в протерозойских и каледонских гранитоидах, больше в герцинских и еще больше — в киммерийских гранитоидах).

Л. В. Таусон разделяет палингенные гранитоиды на четыре геохимических типа: гранитоиды известково-щелочного ряда, плюмазитовые редкометальные лейкограниты, гранитоиды щелочного ряда и редкометальные гранитоиды щелочного ряда.

*Вторая группа гранитоидов* образовалась преимущественно в подвижных поясах в результате дифференциации основных или средних магм. Их называют также *гранитоидами габбровой формации*. Л. В. Таусон в данной группе также выделяет четыре геохимических типа: плагиограниты толеитового ряда, гранитоиды андезитового ряда, гранитоиды латитового ряда и агпаитовые редкометальные

[1] Некоторые петрологи трактуют палингенез и анатексис как разные понятия.

гранитоиды. Каждый из типов является продуктом дифференциации соответствующей базальтоидной магмы и характеризуется определенным содержанием редких элементов, имеющим, по Л. В. Таусону, наибольшее индикаторное значение (по сравнению с минеральным составом и содержанием петрогенных элементов).

Гранитоиды габбровой формации, по А. И. Гинзбургу, Ф. Р. Апельцину и др., обогащены V, Sc, Cu, Au, Pb, Zn.

*Третья группа — автохтонные гранитоиды*, или *парагранитоиды*,— продукт ультраметаморфизма и гранитизации кристаллического основания континентальной коры. Процессы магматического замещения обусловлены, по Д. С. Коржинскому, «трансмагматическими растворами», которым одни авторы приписывают мантийное (подкоровое) происхождение, другие связывают их генезис с земной корой.

В 30—50-х годах XX столетия энергично развивались представления о метасоматическом характере гранитизации (Г. Рамберг, Н. Г. Судовиков и др.). «Трансформисты» большую роль отводили диффузии. По мнению Коржинского, гранитизация — инфильтрационный процесс, в ходе которого трансмагматические растворы вызывают расплавление породы, т. е. образование магмы. Это обстоятельство исключает метасоматоз. Трансмагматические растворы могут вызывать также сиенитизацию, диоритизацию, габброизацию и т. д., но масштабы этих явлений сильно уступают гранитизации.

Трансмагматические растворы, по Ф. А. Летникову, образуются при формировании пород базальтового слоя. Они гранитизируют гнейсы. Летников, имея в виду гранитоиды глубовых областей, пишет, что без гнейсов нет гранитов. С помощью факторного анализа он показал, что при гранитизации K и $SiO_2$ приносят растворы, а остальные породообразующие элементы входят в состав исходных гнейсов и других пород, подвергающихся гранитизации.

Массивы гранитов нередко приурочены к пересечению зон глубинных разломов, по которым поднимались трансмагматические растворы. Тектонические поднятия обычно приводили к уменьшению давления; увеличение количества водяных паров понижало температуру плавления, и гнейсы плавились. По расчетам Ф. А. Летникова при переплавлении 1 км$^3$ гнейсов выделяется более 6 млн. т $H_2O$.

С процессами гранитизации, по данным многих авторов, не связано образование крупных рудных месторождений.

Гранитоиды всех трех типов характеризуются различным содержанием акцессорных минералов и элементов. По Л. В. Таусону, важное индикационное значение имеют отношения Ba : Rb и $^{86}Sr : {}^{87}Sr$. В современных породах мантийного происхождения последнее отношение близко к 0,703, а в породах земной коры значительно выше. Поэтому определение отношения $^{86}Sr : {}^{87}Sr$ в изверженных породах позволяет выяснить их генезис — мантийный, коровый или смешанный. По Л. В. Таусону, отношение $^{86}Sr : {}^{87}Sr$ в выделяемых им гранитоидах второй группы имеет «мантийное» значение, а в гранитоидах первой и третьей групп — «коровое». Однако каким бы путем ни образовались гранитоиды, они имеют ряд общих черт. В отличие от пород протокристаллизации в гранитах накапливаются многие нечетные элементы, ионы с валентностью 1 и 3 ($Na^+$, $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$, $Cl^-$, $F^-$, $Al^{3+}$ и др.). Характерны большие радиусы ионов и, следовательно, низкие $\Im K$, определяющие низкие значения энергии решеток минералов (по сравнению с ми-

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | I | II | III | IV | V | VI | VII | O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 2 | 3 Li | 4 Be | 5 B | | | | | | | | | | | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 3 | 11 Na | 12 Mg | 13 Al | | | | | | | | | | | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar |
| 4 | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| 5 | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| 6 | 55 Cs | 56 Ba | 57-71 TR | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 7 | 87 Fr | 88 Ra | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | | | | | | | | | | | | |

Рис. 56. Характерные элементы гранитных магм

нералами основной магмы; рис. 56).

Сравнение кларков концентрации дает следующие ряды элементов по тенденции накопления в гранитоидах в целом: La > Tl > Be > Cl > U > Th > > (K, Cs) > Rb > Ba > C > (Pb, Li, B) > (Sn, F) > Zr > Y > W > (Na, Bi) > Si > (Ga, N, Au) > In > O > (Ge,

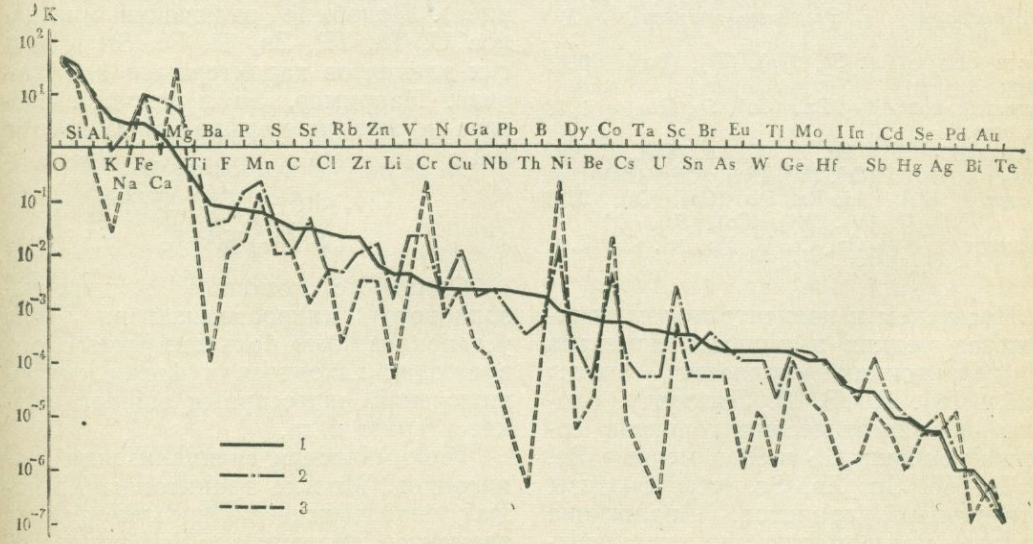



Рис. 57. Геохимические спектры кларков кислых (*1*), основных (*2*) и ультраосновных (*3*) пород

**Таблица 18. Среднее содержание W, Mo, Sn, Nb, Ta в биотите послекембрийских интрузивных гранитоидов Советского Союза (в $n \cdot 10^{-4}$%, в скобках — число проб; по В. В. Ляховичу)**

| Элементы | Гранодиориты | Граниты биотитовые | Граниты лейкократовые | Граниты интрузивные (средние) | Рудоносные граниты |
|---|---|---|---|---|---|
| W | 1,5 (2) | 6,8 (65) | 13,7 (6) | 7,2 (73) | 10,0 |
| Mo | 4,4 (16) | 5,8 (108) | 9,8 (13) | 6,0 (137) | 82—310 |
| Sn | 41,5 (36) | 66,8 (179) | 71,0 (71) | 76,5 (396) | 150—400 |
| Nb | 93,4 (71) | 168 (207) | 198,2 (48) | 143,6 (326) | 234—2450 |
| Ta | 9,8 (38) | 16,8 (168) | 14,2 (37) | 15,3 (243) | 24,0 |

Se, Nb, Mo, Te, I, Hf) > (Hg, Al) > > (As, Sr) > S > Br > P > Zn > Ag > > Mn > Fe > Ca > Sb > Ti > V > Cu > > (Sc, Mg, Cr) > Co > Ni (рис. 57).

**Геохимия минералов.** Породообразующие минералы гранитоидов обладают низкой изоморфной емкостью, содержат меньше примесей, чем минералы основных пород. Для гранодиорита из Калифорнии Д. Шоу приводит следующие элементы-примеси и значения коэффициента $R$:

| *Минералы* | *Элементы-примеси* | $R$ |
|---|---|---|
| Плагиоклаз и кварц | Sr, (Ga), (Zr), (Ba) | 0,18 |
| Калиевый полевой шпат | Ba, (Ga), Sr, Rb | 1,18 |
| Роговая обманка | Sc, Zr, Y, La, (Ga), (Cr), (V), (Ni), (Co,) (Ba) | 1,97 |
| Биотит | Li, Ba, Rb, (Ga), (Cr), (V), (Ni), (Co), (Sc), (Zr) | 2,38 |
| Магнетит | Ga, Cr, V, Mo, Ni, Co | 7,11 |

Носителем и концентратором большинства редких и рудных элементов в гранитоидах является биотит (табл. 18). По В. В. Ляховичу, биотиты метасоматических гранитов содержат больше Ga и Sr и меньше Be, F, W, Mo, Sn, Zn, Sc, чем биотиты интрузивных гранитов. Аналогично апатиты метасоматических гранитоидов содержат больше Ga и Sr и меньше TR, U, Th, чем апатиты интрузивных гранитоидов. Магнетиты метасоматических гранитоидов содержат больше Ga и Zn. Таким образом, изучение минералов гранитоидов, особенно биотита, помогает выяснять генезис пород.

В гранитоидах редкие элементы не только входят в виде изоморфной примеси в решетки главных минералов («изоморфное рассеяние»), но и образуют микровключения собственных минералов («минеральное рассеяние»). Подобные включения минералов U, Th, TR, Zn, Ti, Fe, Sn и других элементов характерны и для биотита. Например, Sn в решетке биотита может изоморфно замещать Fe и Ti:

$$Li^{+},\ Sn^{4+} \rightarrow Mg^{2+},\ Fe^{3+}$$

$$Sn^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$$

Однако с помощью электронно-зондового микроанализатора было установлено, что большая часть олова в слюдах находится в форме микровключений акцессорных минералов — касситерита и др.

**Геохимическая специализация гранитоидов.** Многие гранитоиды содержат повышенные количества рудных элементов, поэтому они получили наименование редкометальных, олово-

носных, вольфрамоносных и т. д. Детально изучены гранитоиды Забайкалья, Казахстана, Украинского кристаллического щита и других рудных районов. Например, по Л. С. Галецкому и др., граниты и мигматиты кировоградско-житомирского комплекса Украинского щита обогащены Pb, Ni, Co, V, гранитоиды осницкого комплекса — Yb, Co, Pb, Zr, граниты коростеньского комплекса — F, Se, Cr, Ti, Zr, Yb, Y, Sn, Mo, Ga, Pb, Li, Rb, Cs и т. д. Часть исследователей полагает, что подобная «геохимическая специализация магмы» и кристаллизовавшихся из нее пород в целом благоприятствует рудообразованию. Однако не всегда обогащенные интрузии являются рудогенерирующими. Нередко обогащенные гранитоиды безрудны, а необогащенные — рудогенерирующие. Оценка по валовому содержанию микроэлементов оказалась слишком грубой. Большое значение имеют формы нахождения элементов (например, существование подвижных — легкоизвлекаемых форм), неоднородность распределения элементов (породы с более высокой дисперсией местами более благоприятны) и т. д.

По В. В. Ляховичу, рудоносными являются породы, содержащие микровключения минералов рудных элементов, а нерудоносными — породы с изоморфными примесями.

Л. В. Таусон считает, что термин «металлогеническая специализация магмы» в смысле повышенного содержания в ней рудных элементов и благоприятности для рудообразования может быть использован лишь для олова. Для большинства рудных элементов — Pb, Zn, Cu, Hg, Mo, U, Au и т. д. — «металлогеническая специализация гранитоидов» в этом смысле не существует. Основное значение при оценке потенциальной рудоносности гранитоидов имеют особенности эманационной дифференциации элементов.

## ЩЕЛОЧНЫЕ ПОРОДЫ

Эти породы составляют приблизительно 0,5% массы земной коры. С ними связаны месторождения апатита, нефелина, ниобия и других редких элементов. Крупнейший в мире щелочной массив — Хибинский. Щелочные породы известны также на Урале, в Восточной Сибири, Приазовье, Туве, а за пределами СССР — в Гренландии, Южной и Восточной Африке и других районах.

Основоположником геохимии щелочных пород был А. Е. Ферсман, который с начала 20-х годов приступил к систематическому изучению Хибинских и Ловозерских тундр. Ферсману принадлежат первые обобщения по данному вопросу. Исследования Хибин привели к созданию особой школы геохимиков и минералогов — специалистов по щелочным породам (К. А. Власов, В. И. Герасимовский, Л. С. Бородин, Е. И. Семенов, М. В. Кузьменко и др.).

Одна из важнейших особенностей щелочных пород — разнообразие минералов. Например, в Ловозерском массиве обнаружено около 300 минералов, в том числе 40 новых. Для щелочной магмы характерно высокое содержание Na и K (до 15% против 5—7% в гранитоидах и 3—4% в базальтах). Количество $SiO_2$ понижено, и породы не содержат кварца. Некоторые представители щелочных пород не содержат и полевых шпатов, а только фельдшпатиды — нефелин и др. По петрологической кислотности (содержанию $SiO_2$) одни щелочные породы близки к ультраосновным (40% $SiO_2$ — *у 3, у 4*), другие — к основным (*о 3, о 5*) и средним (*с 5, с 6*).

Для отдельных представителей

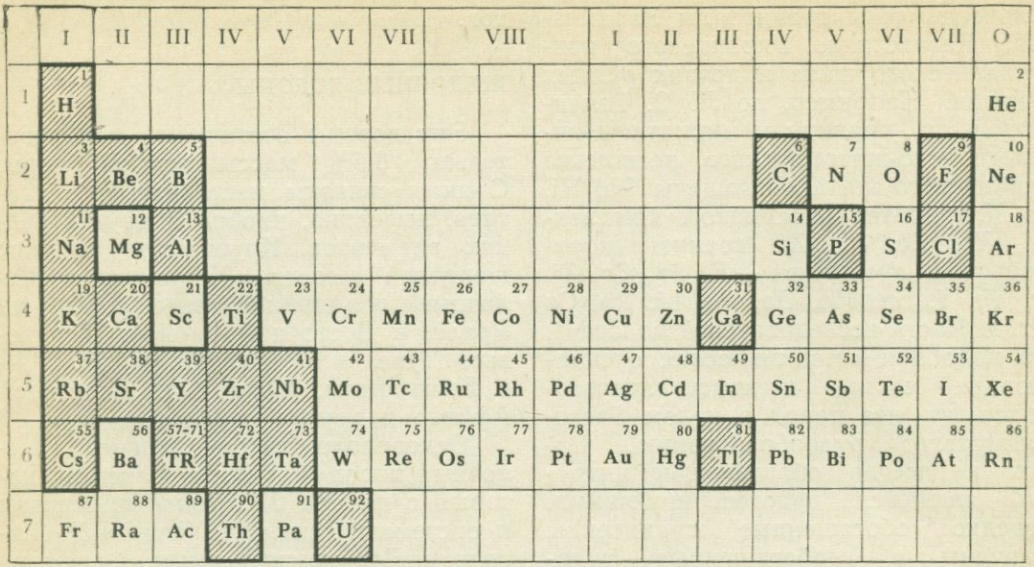



Рис. 58. Характерные элементы щелочных магм

щелочных пород характерна концентрация редких щелочей, Ca и Sr, Ti, Zr, Hf, Th, Nb и Ta, U, Ga, Tl, P, F и Cl (рис. 58).

Судя по резкому преобладанию трехвалентного железа над двухвалентным, наличию $CeO_2$ (а не $Ce_2O_3$) в некоторых видах щелочной магмы господствует относительно окислительная обстановка (уртит, луяврит, хибинит и др.). Однако известны щелочные породы, формировавшиеся и в более восстановительных условиях — $Fe^{3+} \geqslant Fe^{2+}$ (нефелинит) или даже $Fe^{2+} > Fe^{3+}$ (ийолит, эссексит). Как показал И. Петерсилье, многие щелочные породы Кольского полуострова содержат повышенные количества углеводородных газов (до 200 $см^3$/кг). Это также указывает на восстановительные условия породообразования.

Богатство магмы $Na^+$ и $K^+$ определили щелочную обстановку минералообразования. Ti, Zr и другие амфотерные элементы в щелочных условиях, по Ферсману, образуют комплексные анионы с большим радиусом. В более кислой гранитной магме эти элементы находятся в катионной форме, входя в состав циркона ($ZrSiO_4$), рутила ($TiO_2$) и других минералов. Увеличение размеров ионов привело к понижению *ЭК* и, следовательно, к уменьшению энергии решетки цирконосиликатов, титаносиликатов, эгирина и других минералов. Этим Ферсман объяснял так называемый *агпаитовый тип кристаллизации* многих щелочных магм (сначала кристаллизуются бесцветные минералы, а потом цветные, т. е. порядок прямо противоположен порядку кристаллизации минералов из других типов магм, где действует правило Розенбуша: сначала цветные, потом бесцветные). Для многих щелочных магм характерна высокая концентрация летучих компонентов — F, Cl, $CO_2$, S, P и др. (Л. Н. Когарко).

Если коэффициент агпаитности, равный молекулярному отношению

($K_2O+Na_2O$) к $Al_2O_3$, не превышает 0,55, породы относятся к щелочноземельному комплексу; если он колеблется от 0,55 до 0,85, образуются так называемые *плюмазитовые щелочные породы* (мариуполиты, миаскиты); если коэффициент $>0{,}85$ (до 1,50 и более) — *агпаитовые породы.* С этим коэффициентом хорошо коррелируются отношения: Ce : Nd и Cs : Rb.

Главный минерал щелочных пород — нефелин (Na, K) $AlSiO_4$ с элементами-примесями — Li, Rb, Sr, Ba, Be и Ga, изредка также Cs, Zr, Nb, B, Ti и др. Предполагается изоморфизм: $Li^+ \longrightarrow Na^+$, $Ca^{2+}$; $Be^{2+} \longrightarrow Na^+$, $Al^{3+}$; $Sr^{2+} \longrightarrow Ca^{2+}$; $Rb^+ \longrightarrow K^+$; $Ga^{3+} \longrightarrow Al^{3+}$. Однако содержание примесей обычно не превышает кларков и только Ga накапливается в нефелинах (*кк* 2).

Многие минералы щелочных пород сложны по составу и содержат элементы примеси, входящие в решетку на основе изоморфизма:

$Ca^{2+} — Sr^{2+}$
$Ca^{2+} — La^{3+}$ и другие TR, а также $Y^{3+}$
$Ca^{2+} — U^{4+}$
$Fe^{3+} — Nb^{4+}$
$Fe^{3+} — Ta^{5+}$
$Fe^{3+} — Th^{4+}$
$Zr^{4+} — Hf^{4+}$
$Zr^{4+} — Nb^{4+}$
$Na^+ — Li^+$
$Na^+ — La^{3+}$ и др. TR
$Na^+ — U^{4+}$
$Nb^{5+} — Ta^{5+}$
$Nb^{4+} — Ti^{3+}$
$Nb^{5+} — U^{4+}$
$Nb^{5+} — Fe^{2+}$
$Nb^{5+} — Fe^{3+}$
$Sc^{3+} — La^{3+}$ и другие минералы TR
$Sc^{3+} — U^{4+}$

$Sc^{3+} — Th^{4+}$
$Ta^{5+} — Nb^{4+}$
$Ta^{5+} — Ti^{3+}$
$Ta^{5+} — Ti^{4+}$
$Nb^{5+} — Ti^{4+}$
$Ti^{3+} — Fe^{2+}$
$Ti^{3+} — Fe^{3+}$
$Ti^{4+} — Fe^{2+}$
$Ti^{4+} — Fe^{3+}$
$Ti^{4+} — Th^{4+}$
$Zr^{4+} — Th^{4+}$
$Zr^{4+} — Ti^{4+}$
$Zr^{4+} — U^{4+}$
$Zr^{4+} — Ta^{5+}$
$Zr^{4+} — Ca^{2+}$

Вопросы генезиса щелочных пород решаются с разных позиций. Л. С. Бородин намечает три вероятных способа:

1. Дифференциация базальтовой магмы. Образуются существенно нефелиновые породы — уртиты.

2. Выплавка из мантии. Сюда относятся месторождения апатитов и щелочных пород с ниобиевыми, циркониевыми, редкоземельными рудами, а также карбонатиты (см. ниже).

3. В результате воздействия мантийных щелочных растворов и эманаций на гранитоиды и осадочно-метаморфические породы. При этом происходит нефелинизация и альбитизация пород — образование нефелиновых сиенитов и альбититов, которые также местами обогащаются редкими металлами.

Группа щелочных пород характеризуется наибольшим разнообразием. К ультраосновным щелочным породам принадлежат нефелинит и мельтейгит (*у 3*), а также ийолит (*у 4*). К основным — тералиты и эссекситы (*о 3*), уртиты (*о 5*). Разнообразны средние щелочные породы, к которым относятся миаскиты, фонолиты, тингуаиты, мариуполиты, луявриты, хибиниты, фойяиты и др. (*с 5*), а также сыннириты (*с 6*).

С щелочными породами генетически связаны *карбонатиты.* Это существенно карбонатные породы, состоящие из кальцита, доломита и анкерита. Сначала карбонатиты принимали за осадочные известняки или скарны, затем было доказано их магматическое происхождение. Нередко они занимают жерла древних вулканов.

Изучение карбонатитов Восточной Африки показало, что их кальцит кристаллизовался при температуре 640—690°, апатит — при 690—700°, нефелин — при 770—790°С. В Танзании имело место извержение вулкана с карбонатитовой лавой. Выяснилось, что образование столь необычного расплава возможно при насыщении его водой, $CO_2$ и щелочами. В карбонатитах известны апатит-магнетито-

вые и редкометально-редкоземельные руды. Некоторые карбонатиты содержат промышленные залежи флогопита. Особенно ценен ниобий, входящий в состав пирохлора — $(Na, Ca)_2(Nb, Ta, Ti)_2O_6(OH, F, O)$. Содержание ниобия достигает 0,1%, иногда целых процентов. Карбонатитовые ниобиевые руды найдены в СССР, Восточной и Южной Африке, Канаде. С открытием карбонатитов ниобий в экономическом смысле перестал быть редким металлом.

Штоки и дайки карбонатитов обычно окружены мощным ореолом щелочных пород, образовавшихся за счет изменения вмещающих пород под влиянием глубинных горячих щелочных растворов. Ореолы возникают до внедрения карбонатитовой магмы или одновременно с ней. Местами наблюдается и переплавление пород, т. е. образование щелочной магмы.

В карбонатитах установлено свыше 70 минералов, в том числе такие своеобразные, как карбонаты редких земель — синхизит — $[Ca(Ce, La)(CO_3)_2F]$, паризит — $[Ca(Ce, La)_2(CO_3)_3F]$ и др.

Миграция элементов при образовании карбонатитов, вероятно, осуществлялась в щелочной среде, в магме и растворах возникали анионные комплексы Nb, Ta, Zr, U и других металлов.

Карбонатиты характерны для зон глубинных разломов платформ и щитов, особенно для рифтовых зон (в Восточной Африке и др.). Полагают, что миграция элементов происходила с глубины 100—150 км из мантии. По Ф. А. Летникову, восстановительные флюиды, поступающие из верхней мантии, окислялись на небольших глубинах. Это благоприятствовало формированию карбонатитовой магмы ($CO \longrightarrow CO_2$, $H_2 \longrightarrow H_2O$). Наряду с магматическими существуют и гидротермальные карбонатиты. Нередко те и другие образуют одну генетическую серию пород.

## ПЕГМАТИТЫ

Геохимические исследования пегматитов были начаты А. Е. Ферсманом. Ученый писал, что гранитным пегматитом «мы называем жильное тело, в своей основе связанное с магматическим гранитным остатком, главная часть кристаллизации которого лежит в пределах 700—350°С и которое характеризуется сходством минеральных составных частей с материнской породой, значительной величиной кристаллических индивидуумов, большей или меньшей одновременностью кристаллизации, повышенным содержанием некоторых определенных летучих и подвижных компонентов, а также накоплением рассеянных элементов остаточного расплава»[1].

Решающее значение для минералообразования, по Ферсману, имело понижение температуры. На этом основании он разделил пегматитовый процесс на пять этапов и одиннадцать геофаз и показал его место в общем процессе остывания магматического очага. Геофаза, по Ферсману,— это не только температурный интервал и глубина, на которой протекает процесс (давление), но и определенная замкнутая равновесная геохимическая система. Такой подход к изучению процесса позволил объяснить многие особенности пегматитов.

А. Н. Заварицкий, В. Д. Никитин считают, что пегматиты могут образоваться и в постмагматическую стадию в результате изменения горных пород под влиянием гидротерм, что это незамкнутые (открытые) системы. Некоторые исследователи связывают

[1] *Ферсман А. Е.* Пегматиты. М., 1940, т. 1, с. 333.

происхождение пегматитов с ультраметаморфизмом и мигматизацией. Возможно, что пегматиты полигенетичны.

Наиболее распространены и практически важны гранитные пегматиты — источники тантала, лития, цезия, пьезокварца и другого ценного сырья. Пегматиты, связанные с щелочной магмой, представляют практический интерес как месторождения ниобия и редких земель. Пегматиты основных и ультраосновных пород (габбропегматиты) значительно менее распространены, практическое значение их невелико.

Анализ физико-химических условий образования пегматитов показал, что они формируются на глубинах от 2 до 10 км и более. По глубинности А. И. Гинзбург выделяет четыре формации пегматитов: 1) пегматиты малых глубин (2—3 км); к ним приурочены месторождения горного хрусталя и оптического флюорита; 2) пегматиты средних глубин (от 3 до 6 км, местами более); это редкометальные пегматиты с рудами Ta, Cs, Li, Be; а) «слюдоносные пегматиты», образующиеся на глубине 6—8 км и более; с ними связаны промышленные месторождения мусковита; 4) пегматиты больших глубин (более 8 км), не несущие промышленного оруденения, часто обогащенные Th и U.

Различными методами установлено, что пегматиты образуются при температурах от 700 до 150°С. Давление, по Ферсману, колеблется от $1 \cdot 10^8$ до $2 \cdot 10^8$ Па.

Рассматривая процессы образования гранитных пегматитов как конечный этап магматизма («телокристаллизации», т. е. конечной кристаллизации), Ферсман подчеркивает его противоположность протокристаллизации. Он писал: «В основном процесс идет в сторону выпадения более сложных по строению и стереохимии, но более однородных кристаллических систем, более низкой симметрии, более низкой координации, ме́ньшего выделения энергии, бо́льшей растворимости, ме́ньшей твердости» [1].

Пегматитовый расплав богат $H_2O$, $CO_2$, F, $H_3BO_3$ и другими летучими, а также щелочными металлами — K, Na, Li, Rb, поэтому он может быть в жидком состоянии при довольно низких температурах. Эксперименты показали, например, что добавка в силикатный расплав 1% $Li_2O$ понижает температуру его застывания до 550°С. Давление в таком расплаве определяется не только глубиной, т. е. литостатической нагрузкой, но и внутренними факторами — содержанием $H_2O$, $CO_2$ и прочих летучих.

По валовому составу пегматитовый расплав близок к гранитной магме. Отличается от нее только несколько повышенным содержанием кислорода (по Ферсману, в среднем 50,83%), очень низким содержанием магния (0,06%), накоплением летучих, ряда редких и рассеянных элементов. Особенно характерно накопление редких ионов больших (Cs, Rb, Tl и др.) или очень малых (Be) размеров, которые не смогли войти в решетки минералов, образуемых главными элементами протокристаллизации и гранитной магмы. В гранитных пегматитах содержание лития по сравнению с габбро, например, возрастает в 1 000 раз (до 0,15%), бора — в 25 раз, рубидия — в 100 раз. Резко растет количество цезия, ниобия и тантала, бериллия и других микроэлементов.

Ассоциация элементов гранитных пегматитов занимает особое положение в таблице Менделеева (рис. 59). Это, как правило, элементы с ионами типа благородных газов. Низковалентные катионы пегматитов обладают боль-

[1] *Ферсман А. Е.* Пегматиты. М., 1940, т. 1, с. 333.

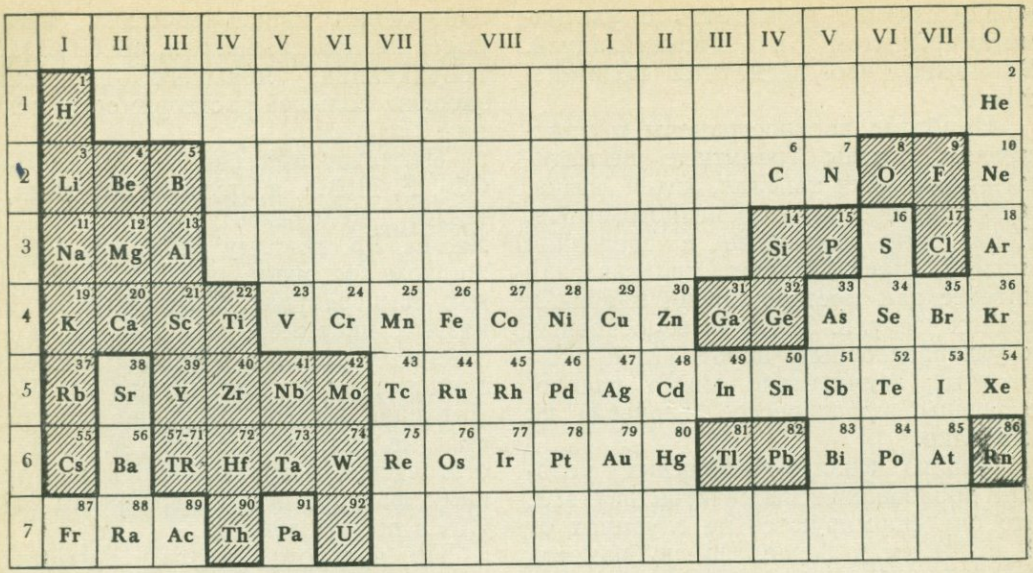



Рис. 59. Характерные элементы гранитных пегматитов (по данным Ферсмана с дополнениями)

шими радиусами и, следовательно, малыми *ЭК*. Многовалентные катионы образуют крупные комплексные анионы, радиусы которых также велики, а *ЭК* малы. По расчетам Ферсмана при переходе от перидотитов к пегматитам суммарная энергия катионов, выраженная в *ЭК*, уменьшается почти вдвое — от 80 до 45 единиц *ЭК*. Таким образом, пегматиты — это магматические системы низкого энергетического уровня с малыми величинами энергии решеток минералов. Для пегматитов не характерен магний и особенно кальций.

Важной геохимической особенностью гранитных пегматитов, по Ферсману, является также концентрация радиоактивных элементов — U, Th, K, Rb. В пегматитах накапливаются элементы с резко контрастными свойствами: наиболее сильные катионы (щелочные металлы) и наиболее сильные анионы (галогены), а также наиболее легкие (H, Li, Be, B) и наиболее тяжелые элементы (U, Th). Отчетливо выделяется преобладание (за исключением O и Si) элементов нечетных порядковых номеров с нечетной валентностью, особенно одно- и трехвалентных. Однако далеко не все пегматиты являются редкометальными. Согласно американскому геохимику Мейсону, свыше 90% пегматитов состоит в основном из полевого шпата и кварца без примеси редких металлов.

Общее число минералов пегматитов превышает 300; характерны крупные размеры отдельных кристаллов. Описаны кристаллы сподумена длиной 14 м, кварца — 7,5 м, пластины слюды площадью 7 м$^2$, берилла массой до 18 т, полевого шпата — до 100 т. Многие пегматиты используются в качестве месторождений драгоценных камней. Эксплуатация месторождений пегматитов на Урале началась еще в XVII в (знаменитая Мурзинка и др.).

Кроме преобладающих по массе кварца, полевых шпатов и слюд в пегматитах содержатся также другие силикаты и окислы (минералы редких земель, ниобо-танталаты, цирконосиликаты и др.). Характерны также флюорит и апатит. Многие изоморфные пары элементов сходны с теми, которые были отмечены для щелочных пород (см. с. 191). Отметим дополнительно некоторые пары, особенно характерные для пегматитов:

$Ca^{2+} — Y^{3+} — TR^{3+}$
$Sc^{3+} — Zr^{4+} — Hf^{4+}$
$Ti^{4+} — Nb^{5+} — Ta^{5+}$
$Be^{2+} — Li+$
$Cs+ — Rb+$

$Cs+ — K+$
$Cs+ — Na+$
$K+ — Rb+$
$Rb+ — Tl+$
$Li+ — Be^{2+}$

При метасоматической альбитизации и грейзенизации из пегматитов выносятся K, Rb, Li и Cs, образующие широкие ореолы во вмещающих породах. Так формируются цезиеносные слюдиты, биотит которых содержит до 10% $Cs_2O$ (руда на цезий).

Пегматиты наиболее распространены среди докембрийских гранитов. Менее характерны они для палеозойских и мезозойских гранитов и еще менее — для кайнозойских.

Среди докембрийских пегматитов известны мусковитовые и редкометальные представители, а среди фанерозойских — только редкометальные.

Гранитные пегматиты характерны как для древних щитов, так и для складчатых поясов, в которых пегматитовые поля с перерывом прослеживаются на сотни и тысячи километров. Например, Кызылкумо-Туркестанский редкометальный пегматитовый пояс протягивается на 1 200 км. Установлены региональные различия в составе пегматитов. В США, по Мейсону, в одних районах пегматиты обогащены только редкими землями (Техас), в других — литием, оловом, но не редкими землями (Южная Дакота). Пегматиты Южной Норвегии обогащены редкими землями, но не содержат олова и редких щелочей. Причины подобных различий недостаточно выяснены.

# БИОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ

# IV

На земной поверхности нет химической силы более постоянно действующей, а потому и более могущественной по своим конечным последствиям, чем живые организмы, взятые в целом.

*В. И. Вернадский*

## ГЛАВА 12
## ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ БИОГЕННОЙ МИГРАЦИИ

Науку о геохимической деятельности организмов Вернадский назвал *биогеохимией*. В 20-х и 30-х годах она развивалась медленно и только в середине XX столетия с началом научно-технической революции (НТР) начался ее быстрый рост. Биогеохимия оказалась теоретической основой решения проблемы окружающей среды.

Одна из причин медленного развития биогеохимических представлений связана с исключительной дисперсностью жизни, ничтожностью каждого отдельно взятого организма по сравнению с неорганическими силами природы. Малым и беспомощным представлялось живое существо среди стихий природы — работы рек, ветра, ледников, моря, вулканов. Казалось, удел организмов — приспосабливаться к той обстановке, которую создают эти могучие силы природы. Так думало большинство натуралистов XIX и начала XX столетий. Чтобы оценить значение жизни на земле, понадобилось к геологической работе организмов подойти с другой меркой, рассмотреть всю их совокупность, которую Вернадский назвал *живым веществом,* измерить ее в единицах массы и энергии. В биологических науках для аналогичного понятия используют термин «биомасса». Можно говорить о живом веществе всей планеты и отдельных ее частей — материков, океанов, ландшафтов, почв, озер и т. д. «Захватывая энергию Солнца, живое вещество создает химические соединения, при распадении которых эта энергия освобождается в форме, могущей производить химическую работу»,— писал В. И. Вернадский [1]. В 1928—1931 гг. он сформулировал понятие о биогеохимических функциях

[1] *Вернадский В. И.* Избранные сочинения, М., 1960. с. 168.

живого вещества в земной коре. Он выделил газовые (кислородно-углекислотные, азотные, сероводородные и др.), концентрационные, окислительно-восстановительные и биохимические функции.

## ОБРАЗОВАНИЕ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА

**Геохимия фотосинтеза, происхождение свободного кислорода.** Образование живого вещества из неорганических соединений окружающей среды происходит преимущественно в результате фотосинтеза зеленых растений по следующей суммарной реакции:

$$CO_2 + H_2O + \text{световая энергия} \xrightarrow{\text{хлорофилл}} [CH_2O] + O_2.$$

Из $CO_2$ и воды под влиянием хлорофилла или другого пигмента, играющего роль катализатора, и солнечной энергии зеленые растения синтезируют углеводы и другие органические соединения, условно изображаемые как $[CH_2O]$. Поглощая из почвы и воды кальций, магний, калий, железо и другие элементы, растения также используют их для синтеза органических соединений. Одновременно в окружающую среду выделяется свободный кислород — продукт разложения воды.

Исходные вещества фотосинтеза — $CO_2$ и $H_2O$ — на земной поверхности без участия организмов не являются ни окислителями, ни восстановителями. В процессе фотосинтеза возникают сильный окислитель — свободный кислород и сильный восстановитель — различные органические соединения. Атомы углерода, водорода и кислорода заряжаются при этом энергией, становятся *геохимическими аккумуляторами* [1]. Их роль в земной коре грандиозна.

Растения продуцируют ежегодно $3{,}2 \cdot 10^{11}$ т кислорода (О. П. Добродеев). Всего 3 700 лет необходимо растениям, чтобы создать то его количество, которое находится в атмосфере $(1{,}18 \cdot 10^{15})$. Свободный кислород Вернадский назвал самым могучим химическим деятелем на Земле. Это «геохимический диктатор», определяющий пути миграции и концентрации многих химических элементов.

Другие геохимические аккумуляторы, продукты фотосинтеза — углерод и водород — входят в состав органических веществ. Ежегодно в результате фотосинтеза из углекислого газа образуется 170 млрд. т органического углерода, что приблизительно составляет 3 т на каждый гектар земной поверхности.

Животные, некоторые растения и большая часть микроорганизмов не способны синтезировать органические соединения из минеральных. Используя белки, жиры, углеводы и другие вещества растений, они создают новые белки, жиры, углеводы и т. д.

Для многих элементов в органических соединениях характерны ковалентные и другие неионные связи, в то время как в неорганических соединениях более типичны ионные связи. Поэтому поведение Ca, Mg, Na, K и других металлов в живом веществе и вне его резко различно.

За миллиарды лет растения практически очистили земную атмосферу от $CO_2$. В образовании свободного кислорода и поглощении $CO_2$ и заключается *кислородно-углекислотная биогеохимическая функция* живого вещества. Важное значение имеет и *биохимическая функция,* связанная с процессами, протекающими внутри организмов, например размножением, в результате которого живое вещество быстро распространяется в пространстве, занимая все пригодные для жизни участки. Это явление Вернадский

[1] Термин предложен в 1952 г. Н. В. Беловым.

назвал «давлением жизни» и сравнил его с давлением газа. Скорость «растекания» жизни исключительно велика. Холерный вибрион, например, размножается со скоростью 33 000 см/с, слон — 0,1 см/с.

Фотосинтез не единственный процесс образования живого вещества из неорганической материи. В 1890 г. микробиолог С. Н. Виноградский (1856—1953) открыл автотрофные микроорганизмы, способные окислять аммиак:

$$2NH_3+3O_2=2HNO_2+2H_2O+$$
$$+660{,}7\ \text{кДж (Nitrosomonas)}$$
$$2HNO_2+O_2=2HNO_3+180{,}6\ \text{кДж}$$
$$\text{(Nitrobacter)}$$

Энергия, выделяющаяся при окислении, используется микроорганизмами для синтеза органических веществ из углекислого газа, воды, минеральных солей. В дальнейшем были обнаружены автотрофные микроорганизмы, окисляющие серу и сероводород, двухвалентное железо, марганец, трехвалентную сурьму, водород, метан, уголь. Такие процессы получили наименование *хемосинтеза.*

В современную геологическую эпоху живое вещество в основном образуется в результате фотосинтеза, однако и хемосинтез играет важную роль в круговороте некоторых химических элементов.

При образовании живого вещества увеличиваются разнообразие, упорядоченность, сложность, организация, т. е. происходит рост информации, негэнтропии и уменьшается термодинамическая и информационная энтропия. Для доказательства этого положения достаточно сравнить число видов организмов (миллионы) с числом минералов (тысячи).

**Количество живого вещества.** В живом веществе абсолютно преобладают растения (фитомасса), менее велика роль животных (зоомассы) и микроорганизмов. Например, в ландшафтах суши зоомасса обычно не превышает 2% от фитомассы и лишь изредка достигает 10%.

По Н. И. Базилевич и др., общее количество $Б$ растительной массы (фитомассы) на Земле равно $2{,}4\cdot10^{12}$ т сухого вещества (без воды). Подавляющая часть его сосредоточена на материках[1]. На суше фитомасса распределена неравномерно: ее много в тропических лесах (650 т/га), меньше в тайге (около 300 т/га), еще меньше в черноземных степях (около 10 т/га) и совсем мало в пустынях (2,5 т/га). Большая часть живого вещества представлена лесами (82% от фитомассы суши), среди которых преобладают тропические леса ($1{,}03\cdot10^{12}$ т). Фитомасса океана составляет лишь $1{,}7\cdot10^{8}$ т, т. е. 0,007% от всей фитомассы. По количеству биомассы на 1 га океан близок к пустыням, но и в нем наблюдаются сгущения жизни. Так, биомасса коралловых рифов такая же, как степей и саванн.

Важным геохимическим показателем является и ежегодная продукция живого вещества $П$, которая для Земли в целом составляет $2{,}3\cdot10^{11}$ т, причем на материках продуцируется $1{,}7\cdot10^{11}$ т, в океане — $6\cdot10^{10}$ т. Хотя в океане и меньше живого вещества, но оно быстрее, чем на суше, образуется и разлагается. В результате за год его суммарное количество не намного меньше, чем на суше. Если на материках средняя годичная продукция фитомассы равна 11,5 т/га, то в океане — 1,7 т (планета в целом 4,5 т). Следовательно, в океане годичная продукция $П$ живого вещества в 3 000 раз больше фитомассы $Б$ (обычно, на суше $П<Б$).

Масса живого вещества на Земле составляет ничтожную часть массы

[1] Расчет сделан на «восстановленный растительный покров», т. е. без учета вырубки лесов, распашки степей, орошения пустынь и т. д.

земной коры. Очень наглядно это показал В. М. Гольдшмидт. Он писал, что если твердую земную кору представить в виде каменной чаши массой в тринадцать фунтов, то масса поместившейся в ней гидросферы составит 1 фунт, масса атмосферы будет соответствовать медной монете, а живого вещества — почтовой марке. Однако подобное сравнение масс не совсем правомочно, так как живое вещество — это очень активная «действенная масса», которая постоянно образуется из неорганических тел и вновь разрушается. Через живое вещество проходит огромное количество атомов. Если принять, что в течение последних пятисот миллионов лет (с начала ордовика) годичная продукция живого вещества была близка к современной (отклоняясь в ту или другую сторону), то масса продукции за это время превысит массу земной коры.

**Кларки живого вещества.** При подсчетах кларков можно исключить животных, так как зоомасса по сравнению с фитомассой ничтожна. Среди растений на суше преобладают деревья, и задача во многом сводится к определению среднего состава древесины. Кларки живого вещества впервые определил В. И. Вернадский, более точные данные принадлежат А. П. Виноградову. Ниже приведен средний элементарный состав живого вещества по А. П. Виноградову (1954):

**Макроэлементы ($n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10$)**

А. Воздушные мигранты (98,8%)

O — 70, C — 18, H — 10,5, N — $3 \cdot 10^{-1}$

Б. Водные мигранты (1,21%)

| | | |
|---|---|---|
| Ca — $5 \cdot 10^{-1}$ | Mg — $4 \cdot 10^{-2}$ | Na — $2 \cdot 10^{-2}$ |
| K — $3 \cdot 10^{-1}$ | P — $7 \cdot 10^{-2}$ | Cl — $2 \cdot 10^{-2}$ |
| Si — $2 \cdot 10^{-1}$ | S — $5 \cdot 10^{-2}$ | Fe — $1 \cdot 10^{-2}$ |

**Микроэлементы (водные мигранты) ($n \cdot 10^{-3} — n \cdot 10^{-5}$)**

| | | |
|---|---|---|
| Al — $5 \cdot 10^{-3}$ | Zn — $5 \cdot 10^{-4}$ | Pb — $5 \cdot 10^{-5}$ |
| Ba — $3 \cdot 10^{-3}$ | Rb — $5 \cdot 10^{-4}$ | Sn — $5 \cdot 10^{-5}$ |
| Sr — $2 \cdot 10^{-3}$ | Cu — $2 \cdot 10^{-4}$ | As — $3 \cdot 10^{-5}$ |
| Mn — $1 \cdot 10^{-3}$ | V — $n \cdot 10^{-4}$ | Co — $2 \cdot 10^{-5}$ |
| B — $1 \cdot 10^{-3}$ | Cr — $n \cdot 10^{-4}$ | Li — $1 \cdot 10^{-5}$ |
| TR[1] — $n \cdot 10^{-3}$ | Br — $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ | Mo — $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Ti — $8 \cdot 10^{-4}$ | Ge — $n \cdot 10^{-4}$ | Cs — ок. $1 \cdot 10^{-5}$ |
| F — $5 \cdot 10^{-4}$ | Ni — $5 \cdot 10^{-5}$ | |

*Ультрамикроэлементы*

Se — $< 10^{-6}$; U — $< 10^{-6}$; Hg — $n \cdot 10^{-7}$; Ra — $n \cdot 10^{-12}$

*Обнаружены в организмах, но нет данных о среднем содержании*

He, Be, Ne, Ar, Sc, Ga, Kr, Zr, Nb, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, I, Xe, Ta, W, Au, Tl, Bi, Th.

*Не обнаружены с достоверностью в организмах*

Ru, Hf, Re, Os, Ir, Po, Ac, Tc, At, Fr (последние три не обнаружены в земной коре).

---

[1] TR — редкие земли.

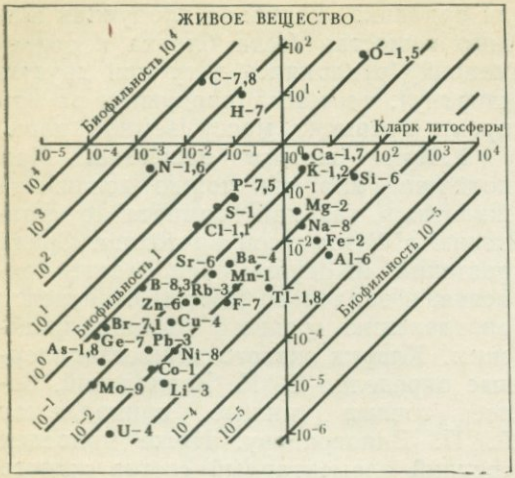



Рис. 60. Биофильность элементов (по А. И. Перельману)

Содержание химических элементов в организмах уменьшается с ростом атомной массы элементов, однако, как и для кларков земной коры, здесь нет прямой зависимости.

Живое вещество в основном состоит из четырех элементов — кислорода (70%), углерода (18%), водорода (10,5%) и азота (0,3%), в сумме составляющих 98,8%. Организмы в первую очередь — *кислородные существа*. Живое вещество богато водой. Некоторые животные (медузы и др.) содержат почти 100% воды, менее богаты водой млекопитающие, но и в них ее более 60%.

В живых организмах обнаружены почти все элементы периодической системы Менделеева, хотя их, как правило, не более 1,0% (кроме O, H, C). Кларки большинства элементов очень малы. Так, молибдена в живом веществе около $1 \cdot 10^{-5}$%, никеля — $5 \cdot 10^{-5}$%, меди — $2 \cdot 10^{-4}$% и т. д.

Многие микроэлементы выполняют в организмах важные физиологические функции. Например, йод входит в состав гормона щитовидной железы — тироксина, который регулирует окислительно-восстановительные процессы у животных. Mo, Zn, Mn, Cu, B, V и другие микроэлементы оказывают большое влияние на обмен веществ в организмах животных и растений.

Нетрудно убедиться, что живое вещество в основном состоит из химических элементов, подвижных на земной поверхности. Наиболее распространенные (O, C, H, N) образуют газообразные соединения. Главной особенностью истории живого вещества Вернадский считал то, что оно образуется из газов и после смерти снова превращается в газы ($CO_2$ $NH_3$, $N_2$, $H_2O$ — водяной пар и т. д.).

Элементы малоподвижные слабо захватываются организмами. Например, алюминия в литосфере много (кларк 8,05%), а в живом веществе он микроэлемент (кларк $5 \cdot 10^{-3}$%).

Кларки концентрации элементов в живом веществе автор предложил называть *биофильностью*. На диаграмме биофильности по горизонтальной оси расположены кларки земной коры, а по вертикальной — кларки живого вещества (те и другие в логарифмическом масштабе). Линия под углом в 45° характеризует равную биофильность. Наиболее энергично концентрируется в живом веществе C (биофильность 780), слабее — N (160), H (70), O (1,5) и Cl (1,1). У остальных элементов биофильность меньше 1. Наименее биофильны Al, Fe, Tl (рис. 60).

Для геохимических построений необходимо знать также состав минеральной части живого вещества (золы), так как организмы способны избирательно поглощать из среды и накапливать в золе некоторые элементы. Эта способность характеризуется *коэффициентом биологического поглощения* $A_X$, показывающим, во сколько раз содержание элемента $X$ в золе больше, чем в литосфере в целом (или

| | | КОЭФФИЦИЕНТЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 100·n | 10·n | n | 0,n | 0,0 n – 0,00 n |
| ЭЛЕМЕНТЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО НАКОПЛЕНИЯ | ЭНЕРГИЧНОГО | P,S.Cl,Br,I | | | | |
| | СИЛЬНОГО | | Ca,Na,K,Mg,Sr, Zn,B,Se | | | |
| ЭЛЕМЕНТЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ЗАХВАТА | СРЕДНЕГО | | | Mn,F,Ba,Ni,Cu, Ga,Co,Pb,Sn,As, Mo,Hg,Ag,Ra | | |
| | СЛАБОГО И ОЧЕНЬ СЛАБОГО | | | | Si,Al,Fe,Ti,Zr,R b, V,Cr,Li,Y, Nb,Th,Sc, Be,Cs,Ta,U,W,Sb,Cd | |

Рис. 61. Ряды биологического поглощения элементов (по А. И. Перельману)

в конкретной горной породе, почве). Такие расчеты впервые осуществил Б. Б. Полынов. Анализ величин $A_X$ позволяет построить ряды биологического поглощения элементов. При составлении рис. 61 использованы данные, характеризующие средний химический состав золы живых организмов и соответственно кларки твердой земной коры. Элементы, $A_X$ которых больше 1, «накапливаются» живым веществом, причем P, S, Cl, Br, I — энергично, а Ca, Na, K, Mg, Sr, Zn, B, Se — сильно. Остальные элементы, у которых $A_X$ меньше 1, лишь «захватываются» организмами, причем одни — средне, другие — слабо и очень слабо. Конечно, это средние данные и у отдельных видов организмов величины $A_X$ могут отклоняться от приведенных на рис. 61.

**Химический состав отдельных организмов.** Химический состав — важный систематический признак. Например, бобовые травы и улитки содержат много кальция, береза накапливает марганец, мхи — железо и т. д.

Химический состав частей организмов также различен. Так, в Забайкалье зола листьев и хвои более обо-

гащена магнием, калием, фосфором и серой и обеднена кальцием, стронцием, барием и радием, чем зола ветвей. У животных йод накапливается в щитовидной железе, фосфор и кальций — в костях, железо — в крови, кобальт — в печени и т. д.

Состав растений зависит от фазы вегетации (цветение, плодоношение и т. д.). Например, от весны к осени в листьях многих деревьев увеличивается содержание Co, Ni, Cu, Ra, Si, Fe, Ca и других элементов. В золе трав содержание K и P от весны к осени уменьшается. На элементарный состав организмов влияют и особенности среды (почвы, воды и т. д.), однако определяющее значение имеет систематическое положение организма.

Установлено, что некоторые организмы разделяют изотопы легких элементов. Возможно, эта способность присуща всем или почти всем организмам. При фотосинтезе растения отдают предпочтение легкому изотопу углерода $^{12}C$, поэтому в организмах и их производных (углях, нефти) содержание тяжелого изотопа $^{13}C$ понижено, а в $CO_2$ и морских карбонатах — повышено. Соотношение изотопов выражают в виде показателя $\delta^{13}C$:

$$\delta^{13}C = \left[\frac{(^{13}C:^{12}C)\ \text{образец}}{(^{13}C:^{12}C)\ \text{стандарт}} - 1\right] \cdot 100\%.$$

За стандарт принято отношение $^{13}C : ^{12}C$ в карбонате кальция раковины моллюска из меловых отложений США. При повышенном содержании тяжелого изотопа $\delta^{13}C$ положительные, при пониженном — отрицательные. Различные углеродистые вещества по величине $\delta^{13}C$ образуют закономерный ряд (рис. 62). Определение $\delta^{13}C$ позволяет делать выводы о генезисе тех или иных соединений углерода в земной коре. Например, высокое отрицательное значение $\delta^{13}C$ для метана (до 75%) объясняют его бактериальным происхождением.

Рис. 62. Распределение изотопов углерода между земными объектами и метеоритами (по А. И. Тугаринову)

Рис. 63. Распределение изотопов серы между земными объектами и метеоритами (по А. И. Тугаринову)

Отношение $^{34}S : ^{32}S$ также колеблется довольно сильно. За стандарт принято отношение $^{34}S : ^{32}S$ в сульфиде железа из метеорита Каньон Диаболо (США). Это отношение постоянно для всех метеоритов. Установлено, что микроорганизмы, восстанавливающие сульфаты, накапливают легкий изотоп серы $^{32}S$, поэтому в осадочных сульфидах больше облегченной серы и $\delta^{34}S$ отрицательно. Сера морской воды, эвапоритов более тяжелая (рис. 63).

Изучение отношений $^{32}S : ^{34}S$ в сульфидах позволяет установить генезис серы гидротермальных и других сульфидных месторождений. Для многих из них доказан осадочный, а не магматический источник серы

(В. И. Виноградов, В. А. Гриненко, Д. Калп, Ф. В. Чухров и др.).

**Дефицитные и избыточные элементы. Учение о биогеохимических провинциях, геохимическая экология.** Химические элементы, добавление подвижных форм которых в среду жизни увеличивает годичную продукцию живого вещества, называются *дефицитными.* В большинстве случаев недостает именно подвижных форм, в то время как общее (валовое) содержание элемента может быть достаточно велико. В отдельных биокосных системах установлен дефицит O, N, P, K, Ca, Mg, Cu, Co, I, F, Mo, Mn и других элементов.

Элементы, удаление которых из среды жизни увеличивает продукцию живого вещества, называются *избыточными.* К ним местами относятся Cl, S, Na, Cu, Ni, Fe, F и другие элементы. Один и тот же элемент может быть дефицитным в одной системе и избыточным в другой.

Резкий дефицит или избыток химических элементов в среде приводит к заболеваниям животных, растений, а иногда и человека. Такие болезни А. П. Виноградов назвал *биогеохимическими эндемиями,* а районы их распространения — *биогеохимическими провинциями.* На территории СССР изучены биогеохимические провинции с дефицитом йода в почвах и кормах, с дефицитом и избытком фтора в питьевой воде, с избытком молибдена в воде, избытком бора в кормах, избытком и дефицитом меди, дефицитом кобальта в почвах и т. д. Учение о биогеохимических провинциях нашло практическое применение в медицине и сельском хозяйстве.

Развивая учение о биогеохимических провинциях, В. В. Ковальский сформулировал понятие о *геохимической экологии* — разделе биогеохимии и экологии. Задача геохимической экологии заключается в изучении взаимодействия организмов и их сообществ с геохимической средой, а также организмов между собой.

**Концентрационная функция живого вещества.** Все живые организмы накапливают относительно литосферы C, H, O и N. В производных жизни — горючих ископаемых — C, H и N больше, чем в литосфере в целом.

Велика роль живого вещества и в концентрации других элементов, хотя концентраторами являются не все живые организмы, а лишь некоторые виды и роды. Так, синезеленые водоросли концентрируют (в расчете на сухое вещество) Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Ti, V и Cr.

Многочисленные группы сухопутных и морских животных с известковым скелетом концентрируют Ca (моллюски, кораллы, устрицы, фораминиферы и др.). После их смерти скелеты образуют известковые осадки — толщи озерных или морских известняков. Губки, радиолярии, диатомовые водоросли и другие концентраторы кремния образуют огромные скопления кремнезема в озерах и морях (трепел, диатомиты и другие породы). Известны организмы, обогащенные Sr (радиолярии акантарии), I (морские водоросли), V (асцидии), Na (травы солянки) и т. д. Некоторые микроорганизмы накапливают Fe и Mn. В целом установлена концентрация организмами H, Li, Be, B, C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge(?), Se, Sr, Mo, Ag, I, Au, Pb, Ra, U.

По А. П. Виноградову, способность к концентрации уменьшается от низших форм организмов к высшим. Так, среди позвоночных уже не встречаются концентраторы Si, Fe, Sr, I. Таким образом, в ходе эволюции организмы освободились от многих, свойственных им ранее геохимических функций, но соответствующие элементы продолжают выполнять в их телах физиологи-

ческие функции (Fe в гемоглобине, I в щитовидной железе и т. д.).

Следовательно, жизнь «пробовала» различные варианты биологического поглощения, вовлекала в биогенную миграцию различные элементы, пока в ходе эволюции не возникли оптимальные соотношения, свойственные наиболее высокоорганизованным существам.

**Биогеохимические методы поисков рудных месторождений.** Они разработаны в СССР А. П. Виноградовым и Д. П. Малюгой в 40-х и 50-х годах XX столетия. В районах рудных месторождений в растениях установлены повышенные содержания Mo, Cu, Pb, Be, Ni, Co, Zn, Cd, Ag, Au, W, Sn, Bi, Ba, Nb, Se и других элементов (биогеохимические ореолы). Биогеохимические методы особенно важны при поисках рудных тел, перекрытых аллохтонными отложениями — моренами, эоловыми песками и т. д.

При поисках большое значение имеет выбор объекта опробования, т. е. вида растения и его органа. Это связано с тем, что на рудных полях месторождений в одних растениях наблюдается накопление индикаторных элементов, в других нет. Например, в сухих степях и пустынях Казахстана для опробования наиболее пригодна полынь и малоэффективны злаки. В ряде случаев наблюдается прямая зависимость между содержанием элементов в почве и золе растений [1]. Однако поглощение элементов из почвы многими растениями идет до известного предела — «биологического порога», выше которого растение уже не накапливает элемент. Такие растения А. Л. Ковалевский назвал *барьерными*. Возможны и *барьерные элементы* (в данном растении). В отличие от барьерных безбарьерные виды растений и элементы не имеют предела накопления в условиях биогеохимических поисков. Методы поисков, основанные на опробовании безбарьерных видов, Ковалевский назвал *безбарьерными поисками*. Их примерами могут служить поиски урановых месторождений на основе определения радия в золе, поиски полиметаллов по хвое и коре даурской лиственницы и т. д. Ковалевский полагает, что безбарьерные поиски высокоэффективны, а барьерные малоэффективны.

В процессе разработки методики биогеохимических поисков детально изучены закономерности накопления растениями элементов-индикаторов рудных месторождений (барьерные и безбарьерные растения), особенности рудных биогеохимических ореолов, способы интерпретации биогеохимических аномалий, приемы составления особых биогеохимических карт и другие вопросы. Опыт показал, что при биогеохимических поисках необходимо учитывать геохимические особенности ландшафтов.

## РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

При разложении органических веществ большая часть их минерализуется, т. е. окисляется до простых минеральных соединений — $CO_2$, $H_2O$, минеральных солей. Этот процесс противоположен фотосинтезу, он сопровождается освобождением энергии, поглощенной при фотосинтезе. Энергия освобождается не только в виде тепла, но и в виде химической энергии, носителями которой являются природные воды. Обогащаясь такими продуктами минерализации, как $CO_2$, $H_2S$, воды становятся химически высокоактивными.

Разложение органических веществ приводит к уменьшению сложности,

[1] Чухров Ф. В. и др. пришли к выводу, что при фитогеохимических поисках необходимо рассчитывать содержание элементов не на золу в целом, а на 1% золы.

разнообразия, т. е. это процесс энтропийный. Действительно, при минерализации остатки всех видов растений и животных превращаются в небольшое число минеральных соединений.

Минерализация протекает и в растениях, которые в процессе дыхания окисляют органические соединения. Однако фотосинтез создает значительно больше органических веществ, чем их разрушается при дыхании. В целом растения — накопители органических веществ и энергии.

Важную роль в качестве минерализаторов играют животные. Они разрушают органические вещества при дыхании и других физиологических процессах. Наиболее велико значение микроорганизмов, которые разлагают остатки растений и животных, минерализуют их до $CO_2$, $H_2O$ и минеральных солей.

Микроорганизмы существуют в воздухе, почве, коре выветривания, илах, поверхностных и подземных водах. Особенно много их в почвах и илах (до нескольких миллиардов в 1 г). Белки, жиры, клетчатка, хитин, гумус и другие органические вещества с той или иной скоростью разрушаются микроорганизмами.

Если образование живого вещества из минеральных соединений происходит только на земной поверхности и в верхних горизонтах моря, куда проникает солнечный свет и где возможен фотосинтез, то разложение протекает и в глубоких слоях литосферы, *которые являются зоной активной геохимической деятельности микроорганизмов, разрушающих органические вещества, захороненные в породах.* Везде, где в породах имеются вода и органические вещества (нефть, угли, битуминозные известняки, углистые сланцы и др.), создаются условия для деятельности микроорганизмов. Даже в водах нефтяных месторождений на глубине нескольких тысяч метров содержатся микробы.

С разложением органических веществ связаны различные биогеохимические функции живого вещества (преимущественно газовые). Это прежде всего *углекислотная функция,* не зависящая от кислородной. Все живые организмы (растения, животные, микроорганизмы) дышат, выделяя углекислый газ. Особенно велика роль микроорганизмов, в результате деятельности которых почвенный и грунтовый воздух намного богаче $CO_2$, чем атмосферный. Биогенный углекислый газ, растворяясь в водах, оказывает огромное влияние на миграцию большинства химических элементов (кислая и щелочная реакция вод, образование растворимых карбонатных комплексов металлов и т. д.).

В результате накопления в водонасыщенных породах $CO_2$ и других газов в жидкой фазе пород возникает избыточное давление, с которым связывают образование истинных плывунов, а также оползней, селей, подводных каньонов и т. д. (В. А. Радина, Я. Л. Коган).

Весьма характерна также *углеводородная функция* живого вещества. В бескислородной среде микробиологическое разложение органических остатков часто приводит к образованию метана и других углеводородов. Эти процессы известны в почвах, илах и особенно в подземных водах, где происходит разложение углей, нефти и битумов. Углеводороды, возникающие на глубинах в сотни и тысячи метров, легко мигрируют и накапливаются в различных «ловушках» в форме газовых залежей. Поток углеводородов направлен к земной поверхности, с ним связаны многие геохимические процессы в подземных водах, эпигенетические изменения в породах.

Не менее важна и *сероводородная*

*функция* сульфатредуцирующих бактерий, разлагающих органические вещества и сульфаты с выделением углекислого газа и сероводорода. Примерной схемой такой реакции может служить следующая:

$$3Na_2SO_4+C_6H_{12}O_6\rightarrow 3Na_2CO_3+3H_2O+ +3CO_2+3H_2S+Q$$

Эта реакция для бактерий играет роль дыхательного акта. Отнимая кислород у сульфатов, бактерии окисляют им органические вещества. Выделяющаяся при этом энергия $Q$ используется микробами для жизненных процессов. Восстановленная сера выделяется в форме $H_2S$, а окисленный углерод — в виде $CO_2$. Десульфуризация протекает там, где органические вещества (уголь, гумус, торф, битумы и т. д.) разлагаются без доступа свободного кислорода и в присутствии сульфатов: в засоленных почвах, илах морей и соленых озер, в водоносных горизонтах. Геохимическое значение сероводородной функции живого вещества огромно, так как с ней связано образование пирита и других сульфидов, в том числе образование сульфидных экзогенных месторождений.

Менее изучена *водородная функция* живого вещества, хотя выделение водорода при разложении органических веществ в анаэробной среде доказано («водородное брожение клетчатки» и другие процессы). Водород обнаружен во многих подземных водах. Он является исключительно активным геохимическим агентом.

*Азотная функция* живого вещества заключается в накоплении свободного азота в атмосфере и гидросфере в результате различных микробиологических процессов.

Окислительно - восстановительные функции живого вещества также проявляются преимущественно при разложении органических веществ. *Окислительная функция* состоит в окислении свободным кислородом органических веществ, пирита, сидерита, серы и т. д. В процессах окисления участвуют различные аэробные бактерии. Давно известна их роль в окислении самородной серы и органических веществ в почвах. Окисление сульфидов также осуществляется микроорганизмами. Это установлено для пирита, сульфидов меди, молибденита и других минералов.

*Восстановительная функция* заключается в восстановлении железа, марганца, меди и других элементов. Она осуществляется различными микроорганизмами.

**Органическая геохимия. Геохимия нефти, угля, торфа. Палеобиогеохимия.** Не все органические остатки минерализуются полностью, часть их преобразуется в органические вещества осадочных пород, в том числе залежи торфа, угля и других горючих ископаемых. Общая масса последних много больше живого вещества. Однако главная масса органического углерода заключена не в залежах горючих ископаемых, а в осадочных породах в виде небольших примесей гумусовых и углистых веществ, капель битумов и т. д. Даже самые светлые осадочные породы содержат десятые и сотые доли процента органических веществ. По А. Б. Ронову, рассеянное органическое вещество в среднем в 200 раз превышает суммарные запасы горючих ископаемых.

По Д. Ханту, в глинах в среднем содержится 2,1% органических веществ, в карбонатных породах — 0,29, в песчаных — 0,05%. Общее количество органических веществ в осадочных породах близко к $3{,}8\cdot10^{15}$ т.

Из осадочных пород, почв и вод выделено свыше 500 органических соединений: аминокислот, углеводов и их производных, липидов, изопреноидов, стероидов, гетероциклических соединений, фенолов, хинонов и гуминовых

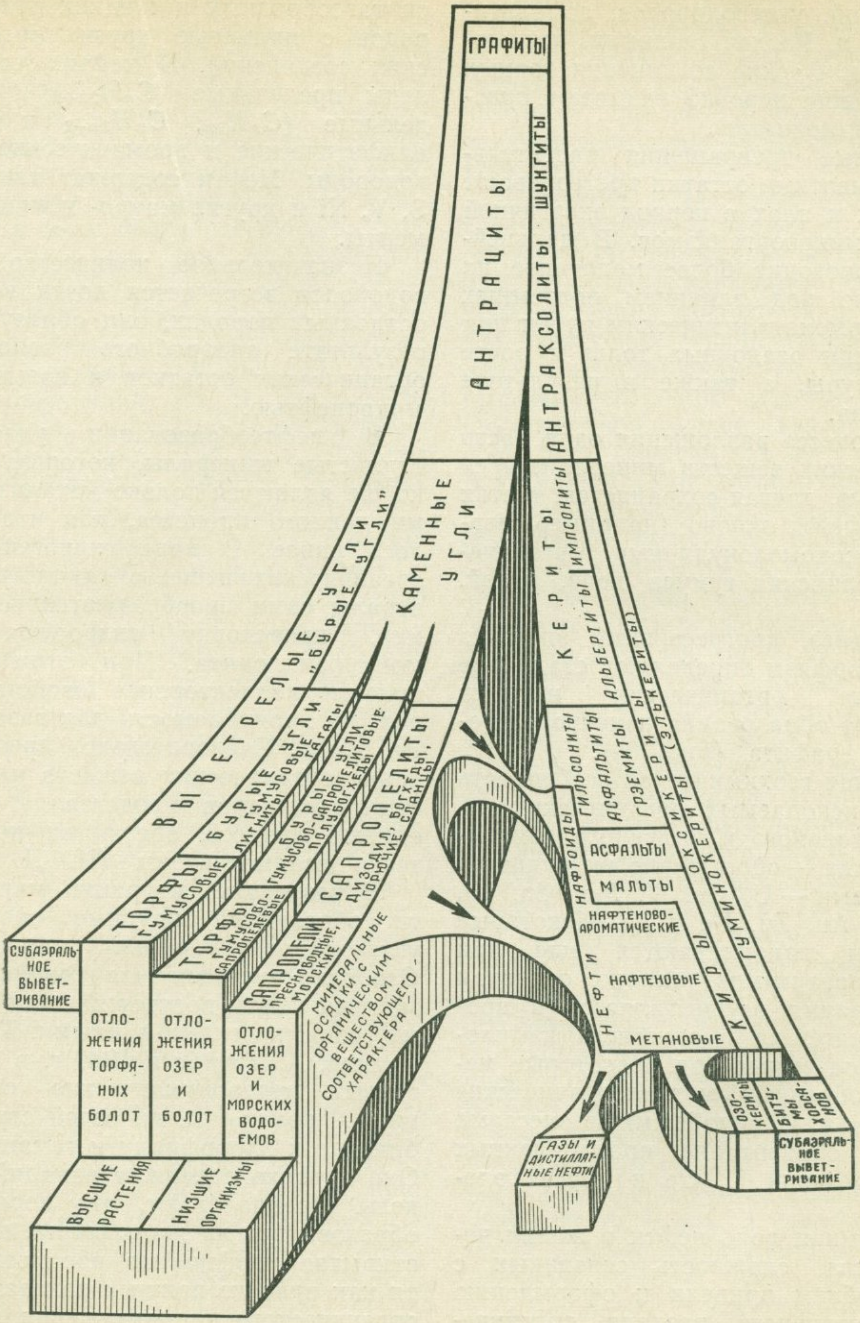



Рис. 64. Генетическая классификация каустобиолитов (по В. А. Успенскому и О. А. Радченко)

соединений, углеводородов, асфальтитов и т. д. Раздел геохимии, изучающий органические соединения горных пород и вод, нередко называют *органической геохимией.*

Главные превращения растительные и животные остатки претерпевают в почвах и илах в период энергичной работы микроорганизмов. В дальнейшем происходит более медленное их изменение под влиянием подземных вод и термокаталитическим путем при прогибании осадочных толщ и росте температуры, а также в результате радиолиза.

В процессе разложения одна часть органических веществ минерализуется полностью, другая сохраняется, третья синтезируется заново (например, черные высокомолекулярные органические соединения гумуса почв, углей, торфа).

Диагенез, прогрессивный эпигенез и метаморфизм определяют стадийное изменение органических веществ вплоть до образования конечного продукта — графита (рис. 64).

Важная геохимическая особенность многих ископаемых органических веществ угольного и нефтяного (битумного) ряда — обогащение их рудными элементами — U, Ge, V, Mo, Cu, Ni, Co, Ag, Au, Zn, Be и др. Некоторые элементы накапливаются еще при жизни организмов, однако основная концентрация осуществляется в процессе диагенеза и эпигенеза из иловых и подземных вод. Некоторые металлы образуют металлорганические соединения. С подобными процессами связано образование промышленных месторождений U, Ge и других элементов.

Огромная роль нефти в жизни человечества, сложность связанных с ней проблем привели к оформлению самостоятельного раздела органической геохимии — *геохимии нефти.* В недрах Земли нефть состоит из смеси газообразных и жидких углеводородов с примесью других органических соединений. В нефтях установлены предельные ($C_nH_{2n+2}$) и непредельные ($C_nH_{2n}$, $C_nH_{2n-2}$ и т. д.), алифатические и ароматические углеводороды. Нефти содержат также N, S, V, Ni и другие макро- и микроэлементы.

Незначительное количество углеводородов встречается почти во всех осадочных породах, они образуются в результате анаэробного разложения органических остатков и называются микронефтью.

В нефтеобразовании участвуют глинистые минералы, которые, однако, не являются только катализаторами данного процесса, как это казалось ранее. В ходе гидрогенизации органических веществ глинистые минералы сами преобразуются — например, происходит гидрослюдизация монтмориллонита. При этом улучшаются коллекторские свойства пород, их проницаемость для газа, нефти, воды. Следовательно, преобразование органических веществ и глинистых минералов представляет собой единый процесс, обе ветви которого тесно взаимосвязаны (И. Д. Зхус).

В результате миграции микронефти образуются крупные скопления углеводородов — залежи макронефти. *Осадочно-миграционная теория* образования нефти подтверждается многими геохимическими данными. Так, например, А. Трейбс в 1934 г. в нефтях открыл гетероциклические соединения — порфирины, по своей структуре близкие к хлорофиллу и гемоглобину. Они нередко содержат ванадий и никель. Предполагают, что порфирины образовались из хлорофилла, поэтому открытие порфиринов рассматривается как одно из важных доказательств органического происхождения нефтей. Имеются основания считать, что и многие другие компоненты нефтей

образовались из белков, восков, стероидов, жиров, алкалоидов, лигнина и других органических соединений растений и животных. Нефть — «детище литогенеза»,— считает Н. Б. Вассоевич, для ее образования необходимы мощные толщи осадочных отложений.

Основная масса нефти и газа образуется в осадочных бассейнах на глубинах 2—4 км при температурах 60—150°С. Это *главная зона нефтеобразования,* а соответствующий этап геологического развития осадочного бассейна называется *главной фазой нефтеобразования* (Н. Б. Вассоевич). От времени отложения нефтематеринских пород до начала главной фазы нефтеобразования иногда проходят десятки и сотни миллионов лет.

Наряду с биогенной (осадочно-миграционной) теорией развивается и абиогенная теория происхождения нефти, основы которой были заложены еще в XIX столетии Д. И. Менделеевым и другими учеными. Нефтеподобные продукты, например, возникают при взаимодействии карбидов металлов и воды.

Н. А. Кудрявцев и другие сторонники абиогенной теории подчеркивают, что углеводороды образуются в природе и вне связи с органическим веществом, что битумы и нефть известны в современных гидротермах, гидротермальных рудах. Возможность выделения углеводородов из осадочных пород и их миграция в осадочной толще подвергаются сомнению. Отмечается, что количество микронефти в осадочных породах недостаточно для образования ее крупных скоплений.

Газообразные углеводороды установлены в зонах глубинных разломов, в изверженных породах. Предполагается их присутствие в мантии и ядре. Поэтому с позиции абиогенной теории миграция углеводородов осуществляется снизу (из мантии) по глубинным разломам.

Большинство геологов и геохимиков придерживаются осадочно-миграционной теории. Углеводороды неорганического происхождения также существуют, однако их роль в формировании известных залежей нефти не выяснена.

*Геохимия угля* изучает органические соединения и элементы — примеси углей. В промышленных масштабах из углей извлекают германий, уран и галлий, разработана технология извлечения свинца, цинка, молибдена, ставится вопрос о поисках месторождений золота, серебра и ртути. Перспективно также извлечение из золы углей железа (до 40% $Fe_2O_3$) и алюминия (также до 40% $Al_2O_3$).

Весьма интересны в геохимическом отношении «угольные включения в осадочных породах», к которым относятся небольшие скопления угольного вещества (углефицированные стволы деревьев и т. д.). По Я. Э. Юдовичу, для них характерен особый тип концентрации редких элементов, особенно Ge, Mo, As, U, Sb, Zr, V, Cr, Ti, Ni и Co, иногда редких земель, Sc, Sn и других металлов. Концентрация элементов в угольных включениях часто значительно выше, чем в угольных пластах. Содержание германия, например, превышает 7% (в золе, т. е. *КК* 6 000—7 000 и более). Предполагается, что обогащение происходило из иловых и подземных вод в процессе диагенеза и частично в процессе эпигенеза путем диффузии. Во включениях отмечается также дефицит B, Ba, Sr, Be, Mn. Изучение угольных включений позволяет решать вопросы геохимии диагенеза и эпигенеза, стратиграфии, фациального анализа.

По И. Ф. Вовку, в преобразовании углей важная роль принадлежит радиолизу, который особенно энергичен в ураноносных углях (гидрогенизация углей и др.).

Для понимания генезиса элемен-

тов-примесей в углях важно знать *геохимию торфа.* По В. Н. Крештаповой, в торфах европейской части СССР содержание Ge, Cu, Mo в сухом веществе торфа местами превышает кларк. Слабее концентрируются Mn, Sr, Ni, Co, Pb и Yb. Содержание элементов зависит от геологического строения и климата областей питания торфяника. Например, накопление Ge связано с распространением глин мезозоя, накопление Cu с глинами и суглинками любого состава, Sr — с пермскими отложениями. Mo и Mn концентрируются в торфяниках лесостепи.

Использование геохимических идей и методов в палеонтологии привело к обособлению *палеобиогеохимии,* которая изучает геохимические особенности раковин и других остатков организмов с целью восстановления химического состава организмов прошлых геологических эпох (К. М. Султанов и др.). Палеобиогеохимия может помочь решению крупных биологических проблем, как, например, выяснению причин вымирания отдельных групп организмов, отсутствия известкового скелета у докембрийских позвоночных и др.

**Биогенное минералообразование.** Многие минералы образовались в результате разложения органических остатков или непосредственно в телах организмов. Нередко такие минералы сохраняют форму былых организмов, т. е. они органоморфны и в этом случае их называют *биолитами* (опал диатомитов, кальцит и арагонит ракушечников и т. д.). Многие минералы, не имеющие органоморфной структуры, также биогенны. Интересны в этом отношении взгляды Б. Б. Полынова на генезис глинистых минералов в почвах.

Хорошо известно, что в почвах C, H, O, N, входившие в состав растений, образуют $CO_2$, $H_2O$, $NH_3$ и другие простые минеральные соединения, а также частично гумус — сложное высокомолекулярное органическое вещество. При разложении растительных остатков освобождаются также $SiO_2$, $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, MgO, которые, по Б. Б. Полынову, вступают во взаимодействие и образуют вторичные глинистые минералы. Следовательно, они не менее биогенны, чем гумус. Теория Б. Б. Полынова подтверждается различными фактическими данными, но еще нуждается в дальнейшем обосновании.

**Формирование химического состава поверхностных и подземных вод.** В условиях влажного климата и малоактивных пород (не содержащих карбонатов, гипса, растворимых солей и сульфидов) значительная часть растворенных веществ поступает в воды за счет деятельности организмов, находящихся непосредственно в водной массе, а также населяющих область формирования вод, питающих данный водоем или водоносный горизонт. Основное значение имеет разложение растительных остатков в почвах, которое извлекает из воды свободный кислород и поставляет в воду углекислый газ, гидрокарбонат-ион, кальций, магний, фосфор, серу, гумусовые вещества. Состав вод в таких ландшафтах довольно однообразен и слабо зависит от геологического строения района.

Например, во многих гумидных ландшафтах речные, почвенные и грунтовые воды имеют гидрокарбонатно-кальциевый состав ($Ca^{2+}$ — $HCO_3^-$). Преобладание в водах кальция объясняется тем, что это главный металл живого вещества, который при разложении растительных остатков в наибольшем количестве поступает в воды. Меньшее содержание магния и натрия в живом веществе определяет и их меньшее содержание в водах.

Накопление гидрокарбонат-иона ($HCO_3^-$) также обязано разложению

растительных остатков — растворению в водах $CO_2$ — продукта минерализации. «Я полагаю,— писал Б. Б. Полынов,— что... состав природных речных вод обусловливается не простыми абиотическими реакциями действия воды на минералы магматических пород, то есть гидролизом и растворением, как это придумано в учебниках, а более сложным, хотя и более быстро текущим процессом извлечения элементов из минералов организмами и растворением в воде зольной части организмов при их минерализации» [1]. Главной «фабрикой» формирования химического состава поверхностных и грунтовых вод является, таким образом, та среда, где наиболее энергично идет разложение растительных остатков,— почва. В подземных водах $H_2S$, $CO_2$, $CH_4$ и другие газы также часто являются продуктами деятельности микроорганизмов. Эти газы во многом определяют геохимические особенности вод (табл. 19).

В ландшафтах сухого климата химический состав вод формируется в процессе растворения солей почв и горных пород, испарительной концентрации и метаморфизации вод. В результате образуются различные типы вод (а не только гидрокарбонатно-кальциевые), в том числе хлоридные, сульфатные. Среди катионов часто преобладает не кальций, а натрий или магний.

Следовательно, в ландшафтах сухого климата формирование химического состава вод имеет преимущественно физико-химический характер, т. е. протекает без ведущей роли живого вещества. Эти же процессы преобладают в районах влажного климата, сложенных карбонатными, соленосными и гипсоносными толщами и породами, богатыми сульфидами. Таким образом, влияние живого вещества на формирование химического состава вод симбатно количеству живого вещества и интенсивности разложения его остатков.

Химический состав вод морей и океанов также во многом определяется разложением органических веществ, но здесь ведущую роль в формировании состава вод играют другие факторы.

**Физико-химические барьеры зоны гипергенеза.** Для зоны гипергенеза установлены градации pH вод (сильнокислые с $pH<3$ и т. д.), парагенные ассоциации элементов, осаждающихся на геохимических барьерах (рис. 65, табл. 19).

## БИОЛОГИЧЕСКИЙ КРУГОВОРОТ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (*БИК*)

Процессы образования живого вещества и разложения органических веществ образуют единый биологический круговорот атомов — *бик* (рис. 66). В результате биологического круговорота энергия солнечных лучей превращается в другие виды энергии, среди которых особенно важна химическая энергия природных вод и газов.

В ходе биологического круговорота происходит также передача информации, создание новой информации, ее переработка и захоронение. Чем энергичнее биологический круговорот, тем большее количество информации перерабатывается.

В ландшафте и верхних горизонтах моря в процессе фотосинтеза образуется живое вещество, здесь же происходит и его минерализация. Часть органических веществ минерализуется не полностью, захороняется в илах.

В морских и озерных илах, подземных водах фотосинтез отсутствует, однако образование живого вещества

[1] *Полынов Б. Б.* Избранные труды. М., 1956, с. 474.

Рис. 65. Таблица 19. Типы концентрации химических элементов на

| Физико-химические условия | СОСТАВ ВОД, ПОСТУПАЮ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Окислительно-восстановительные | КИСЛОРОДНЫЕ ВОДЫ | | | | ГЛЕ |
| Щелочно-кислотные | I. Сильнокислые | II. Кислые и слабокислые | III. Нейтральные и слабощелочные | IV. Сильнощелочные (содовые) | V. Сильнокислые |
| Границы pH в зоне гипергенеза | <3 | 3–6,5 | 6,5–8,5 | >8,5 | <3 |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Элементы, подвижные в водах любого состава | ← | | | | Na, K, |
| ПАРАГЕННАЯ АССОЦИАЦИЯ | Li,Tl,F,Mg,Ca, Ra,Mn,Fe,Co,Ni, Cu,Zn,Cd,Hg,Be, Al,Ga,In,Sc,Y, TR,Si,Ge,Sn,Ti, Zr,Th,Cr,Mo,W, U,P,As,V,Nb,Ta | Li,Tl,F,Mg,Ca, Sr,Ba,Ra,Mn,Fe, Co,Ni,Cu,Zn,Pb, Cd,Hg,Ag,Au,Be, Al,Ga,In,Sc,Y,TR, Si,Ge,Sn,Ti,Zr,Th, Cr,Mo,W,U,P,As, V,Nb,Ta | Li,Tl,Mg,Ca, Sr,Zn,Se,Cr, Mo,W,U,Re | Li,F,B,Zn,Cu,Ag, Be,Al,Sc,Y,Si,Ge, Sn,Ti,Zr,Th,Cr, Mo,W,U,Re,V,Nb | Li,Tl,F,Mg,Ca,Sr, Ba,Ra,Mn,Fe,Co, Ni,Cu,Zn,Pb,Cd, Hg,Ag,Au,Be,Al, Ga,In,Sc,Y,Si,Ge, Sn,Ti,Zr,Th,Cr,Mo, W,U,P,V,Nb,Ta |
| КЛАСС ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА: КИСЛОРОДНЫЙ A | **A1** Fe | **A2** Fe,Mn,Co | **A3** Mn | **A4** — | **A5** Fe |
| СУЛЬФИДНЫЙ (СЕРОВОДОРОДНЫЙ И ДР.) B | **B1** Tl,Cu,Hg,Pb, Cd,Bi,Sn,As, Sb,Mo,W,U | **B2** Tl,Mn, Co,Ni,Cu,Zn, Pb,Cd,Hg,Sn, Cr,Mo,U | **B3** Tl,Cr,Mo,U, Se,Re,V | **B4** Cu,Ag,Zn,Cr, Mo,U,V,As | **B5** Tl,Pb,Cd, Bi,Sn |
| ГЛЕЕВЫЙ C | **C1** Cu,U,Mo, | **C2** Cu,U,Mo | **C3** Cu,Cr,U,Mo, Re,Se,V | **C4** Cu,Ag,Cr,Mo, U,Re,Se,V,As, | **C5** Cu, U, Mo |
| ЩЕЛОЧНОЙ D | **D1** Mg,Ca,Sr, Ba,Ra,Mn,Fe,Co, Ni,Cu,Zn,Pb,Cd, Hg,Be,Al,Ga,Y, TR,Cr,P,As,U | **D2** Mg,Ca, Sr,Ba,Ra,Co, Ni,Cu,Zn,Pb, Cd,Hg,Be,(U) | **D3** — | **D4** — | **D5** Mg,Ca,Sr, Ba,Ra,Mn,Fe,Co, Ni,Cu,Zn,Pb,Cd, Hg,Be,Al,Ga,Y, TR,Cr,P,As,(U) |
| КИСЛЫЙ E | — | **E2** — | **E3** Si,Mo | **E4** (Cu),(Zn), Ag,Be,Al,Ga,Sc, Y,TR,Si,(Ge),Zr, (Ti),Mo,Cr,V | — |
| ИСПАРИТЕЛЬНЫЙ F | **F1** Na,K,Rb, Tl,Cl,Mg,Ca,Sr, S,Mn,Fe,Co,Ni, Cu,Zn,Pb,Cd,Al, Mo,U | **F2** — | **F3** Li,Na,K, Rb,Tl,N,B,F, Cl,Br,I,Mg, Ca,Sr,S,Zn, Mo,U,V,Se | **F4** Li,Na,K,Rb,Tl N,B,F,Cl,Br,I, Cu,Zn,Mo,U, Se | **F5** Na,K,Rb, Tl,Cl,Mg,Ca,Sr, S,Mn,Fe,Co,Ni, Cu,Zn,Pb,Cd,Al, Mo,U |
| СОРБЦИОННЫЙ G | **G1** Al,Sc,Ga,Si, Ge,P,V,A | **G2** Si,Ba,Zn,Cd,Ni, Co,Pb,Cu,U,Cl, Br,I,F,S,P,V, Mo,As | **G3** Li,Na,K,Rb,Cs, Tl,Zn,(Cl,Br,I, F,B,S,P,V,Mo, As) | **G4** Li,Na,K,Rb,Cs, Tl,(Cl,Br,I,B,F, S,P,V,Mo,As) | **G5** Al,Sc,Ga,Si, Ge,P,V,As |
| ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ H | **H1** — | **H2** Mg,Ca,Sr,Ba, Mn,Zn,Pb,Co, Ni | **H3** (Li),Mg,Ca,Sr, Ba,Zn,Pb | **H4** Zn,(Cu),(U) | **H5** — |

геохимических барьерах зоны гипергенеза (по А. И. Перельману, 1977)

| ЩИХ К ГЕОХИМИЧЕСКОМУ БАРЬЕРУ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Е ВЫЕ ВОДЫ | | | СЕРОВОДОРОДНЫЕ И СУЛЬФИДНЫЕ ВОДЫ | | | |
| VI. Кислые и слабокислые | VII. Нейтральные и слабощелочные | VIII. Сильнощелочные (содовые) | IX. Сильнокислые | X. Кислые и слабокислые | XI. Нейтральные и слабощелочные | XII. Сильнощелочные (содовые) |
| 3–6,5 | 6,5–8,5 | >8,5 | <3 | 3–6,5 | 6,5–8,5 | >8,5 |
| 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Rb, Cs, N, Cl, Br, I → | | | | | | |
| Li,Tl,F,Mg,Ca,Sr, Ba,Ra,Mn,Fe,Co, Ni,Cu,Zn,Pb,Cd, Hg,Ag,Au,Be,Al, Ga,In,Sc,Y,Si,Ge, Sn,Ti,Zr,Th,Cr, Mo, W,U,P,V, Nb,Ta | Li,Tl,Mg,Ca,Sr, Ba,Mn,Fe,Co,Ni, Hg,Mo,W,U | Li,Tl,F,B,Mn,Cu, Zn,Cd,Hg,Be,Al, Sc,Ga,Y,Si,Ti,Ge, Zr,Sn,Mo,W,U | Li,Tl,F,Mg,Ca, Mn,Fe,Co,Ni,Zn, Cd,Hg,Be,Al,Ga, Sc,Y,TR,Ge,Sn, Zr,Th,Cr,P,As | Li, F, Tl, Mg,Ca,Sr, Ba | S, Se | Li,F,Be,B, Al,Sc,Y,TR, Zr |
| **A6** Fe,Mn,Co | **A7** (Fe), Mn,Co | **A8** (Mn) | **A9** S,Se,(Fe) | **A10** S,Se | **A11** S,Se | **A12** S,Se |
| **B6** Tl,Fe,Co,Ni, Pb,Cu,Zn,Cd, Hg,U | **B7** Tl,Fe,Co,Ni, Cu,Zn,Cd,Hg, (MO),(U) | **B8** Tl,Cu,Zn,Cd, Hg,Mn,(Fe,Co, Ni,U) | — | — | — | — |
| **C6** Cu,U,Mo | **C7** Mo,U | **C8** Mo,U | **C9** — | **C10** — | **C11** — | **C12** — |
| **D6** Mg,Ca,Sr, Ba,Ra,Mn,Fe,Co, Ni,Cu,Zn,Pb,Cd, Hg,Be,Al,Ga,Y, TR,Cr,P,As (U) | **D7** Mg,Ca,Sr,Ba, Zn,Cd,Mn Co, Ni | — | **D9** Mg,Ca,Sr, Ba,Ra,Mn,Fe,Co, Ni,Zn,Pb,Cd,Be, Al,Ga,Y,TR,Cr, P, As | **D10** Mg,Ca,Sr,Ba, | **D11** — | — |
| **E6** — | **E7** Si,Mo | **E8** (Cu),(Zn),Be,Al, Ga,Sc,Y,TR,Si, Zr,(Ti),Mo | — | **E10** — | **E11** Si,Ge | **E12** Be,Al,Ga,Sc, Y,TR,Si,Ge, Zr, (Ti) |
| **F6** — | **F7** Li,Na,K,Rb,Tl, N,B,Cl, Br,I, Mg,Ca,Sr,S,Zn | **F8** Li,Na,K,Rb, Tl,N,B,F,Cl, Br,I,Zn | **F9** Li,Na,K,Rb, F,Cl,Br,I,Mg, Ca,Sr,S | **F10** — | **F11** Li,Na,K,Rb, F,Cl,Br,I,Mg, Ca,Sr,S | **F12** Li,Na,K,Rb, N,B,F,Cl,Br,I |
| **G6** Si,Ba,Zn,Cd,Ni, Co,Pb,Cu,U,Cl, Br ,I,F,S,P,Fe, Mn | **G7** Li,Na,K,Rb, Cs,Tl,Zn, (Cl, Br,I,F,B,S,P) | **G8** Li,Na,K,Rb, Cs,Tl,(Cl,Br,I, B,F,S,P) | **G9** Al,Sc,Ga,Si, Ge,P,V,As | **G10** Sr,Ba, (Cl,Br,I, F,B,S,P) | **G11** Li,Na,K,Rb, Cs, (Cl,Br,I, F,B,S,P) | **G12** Li,Na,K,Rb, Cs,(Cl,Br,I, F,B,P) |
| **H6** Mg,Ca,Sr,Ba, Mn,Zn,Pb,Co, Ni,Fe | **H7** (Li),Mg,Ca,Sr, Ba, Zn,Pb,Mn | **H8** Zn,(Cu),(U) | **H9** — | **H10** Mg,Ca,Sr,Ba | **H11** Mg,Ca,Sr, Ba | **H12** — |

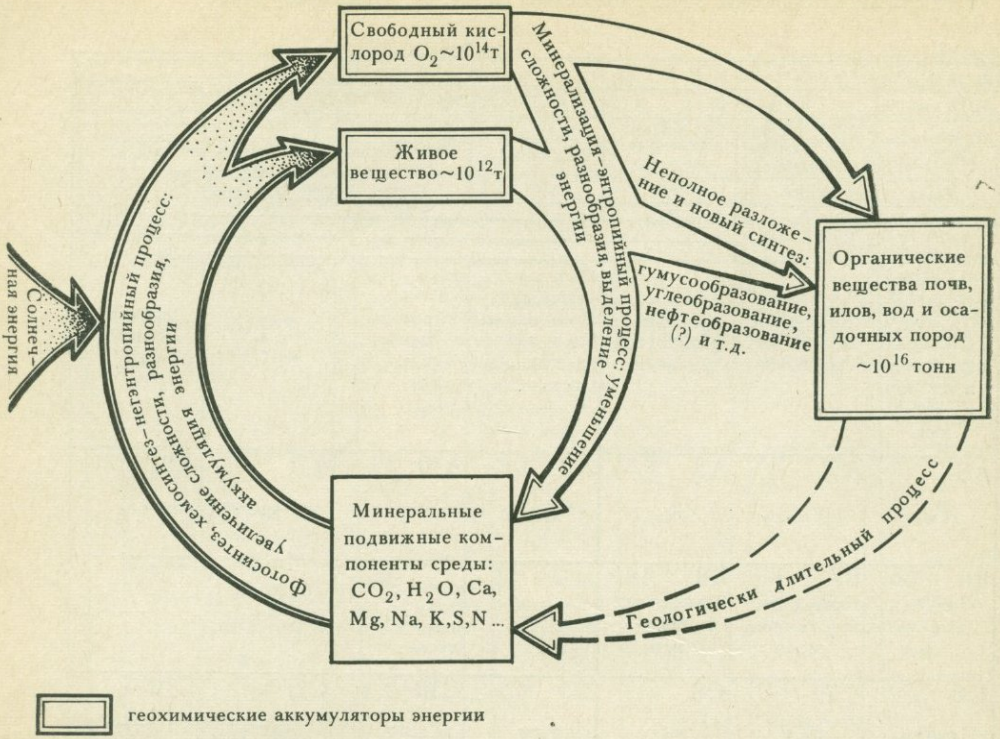



Рис. 66. Биологический круговорот атомов

там происходит, но уже не за счет минеральной среды ($CO_2$ и др.), а за счет мертвого органического вещества или других организмов. В отличие от ландшафтов в этих системах минерализация преобладает над образованием живого вещества, здесь расходуются те органические вещества, которые были накоплены в верхних частях биосферы. Следовательно, биологический круговорот атомов протекает в биосфере повсеместно, но его интенсивность и форма проявления различны.

К числу основных законов геохимии относится *закон биологического круговорота,* который сводится к следующему: в ходе биологического круговорота атомы поглощаются живым веществом и заряжаются энергией. Покидая живое вещество, они отдают накопленную энергию в окружающую среду. За счет биогенной энергии осуществляются многие химические реакции. Главными носителями энергии являются природные воды.

Биологический круговорот обратим не полностью, часть веществ постоянно изымается из круговорота и захороняется в толще осадочных пород в виде известняков, гумуса, торфа и других биогенных пород и минералов. Поэтому в результате круговорота биокосные системы не возвращаются в прежнее состояние: для них характерно поступательное развитие. Символом биологического круговорота является циклоида — линия, описываемая точкой, находящейся на ободе движущегося колеса (Б. Б. Полынов).

В результате биологического круговорота атомов формируется *окислительно-восстановительная зональность биокосных систем.*

Приведем пример. В верхней зоне озер развивается фотосинтез, водные растения выделяют в воду свободный кислород, который насыщает ее полностью, а местами и пересыщает. В глубоких частях озер фотосинтеза нет. Там происходит только разложение органического вещества, потребляющее кислород. В результате количество его уменьшается: одновременно в воде растет содержание $CO_2$. В илах местами свободный кислород исчезает полностью и развивается восстановительная среда (глеевая или сероводородная). Таким образом, для озер характерна окислительно-восстановительная зональность: окислительная зона вверху, восстановительная внизу.

Озеро — наглядная модель отношений, наблюдающихся почти повсеместно в биосфере. Например, в ландшафте окислительная среда почв склонов сменяется восстановительной в болотах. И для биосферы в целом характерна принципиально та же окислительно-восстановительная зональность. В верхних горизонтах биосферы, где развивается фотосинтез и где накопился свободный кислород за счет фотосинтеза, протекавшего в течение геологической истории, преобладает окислительная среда, хотя и здесь имеются очаги восстановления в илах и болотах. В глубоких горизонтах биосферы, где захоронено органическое вещество, уже нет свободного кислорода или его не хватает для окисления органического вещества, поэтому развиваются анаэробные процессы, создается резко восстановительная среда с $H_2S$, сульфидами, метаном и другими восстановленными соединениями.

Следовательно, *работа живого вещества создала резко окислительные условия на земной поверхности и резко восстановительные в болотах, илах и особенно в водоносных горизонтах* (рис. 67).

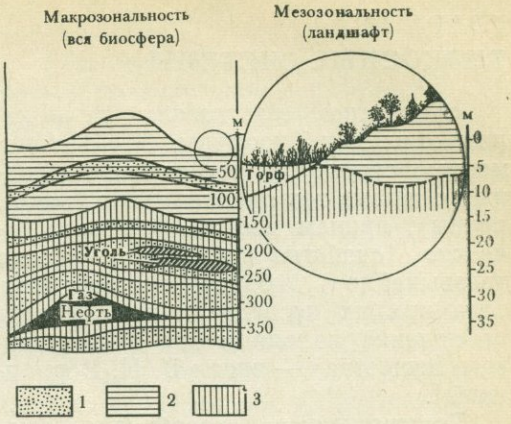



Рис. 67. Окислительно-восстановительная зональность в ландшафте и биосфере в целом:
*1* — водоносные горизонты, *2* — окислительная среда, *3* — восстановительная среда

## ЗАКОН ВЕРНАДСКОГО

Суммарный эффект деятельности живого вещества за весь период геологической истории огромен. Живые организмы являются фактором, определяющим геохимию верхней части земной коры (формирование кислородной атмосферы и т. д.). *Миграция химических элементов в биосфере осуществляется или при непосредственном участии живого вещества (биогенная миграция), или же она протекает в среде, геохимические особенности которой ($O_2$, $CO_2$, $H_2S$ и т. д.) обусловлены живым веществом, как тем, которое в настоящее время населяет данную систему, так и тем, которое действовало в биосфере в течение геологической истории.* Это положение автор предложил называть законом Вернадского, так как ему принадлежит открытие огромной роли живого вещества в жизни Земли.

## ГЛАВА 13
## БИОКОСНЫЕ СИСТЕМЫ

*«Биокосные естественные тела* характерны для биосферы. Это закономерные структуры, состоящие из косных и живых тел одновременно (напр., почвы), причем все их *физико-химические свойства* требуют — иногда чрезвычайно больших — поправок, если при их исследовании не учтено проявление находящегося в них живого вещества»,— писал В. И. Вернадский [1].

Геохимическое своеобразие биокосных систем определяется сочетанием биогенной, физико-химической и механической миграции. Системы различаются также по уровням организации: к более низкому уровню относятся почвы, илы, коры выветривания, водоносные горизонты, к более высокому — ландшафты, к еще более высокому — артезианские бассейны, моря и океаны и к самому высокому — биосфера в целом.

Биокосные системы имеют много общих черт. Так, процесс десульфуризации протекает и в почвах, и в водоносных горизонтах, и в морской воде (в Черном море, фиордах Норвегии). То же можно сказать об оглеении, окислении сульфидов, процессах засоления, огипсования, карбонатизации и многих других.

Во всех биокосных системах происходит взаимодействие горных пород с природными водами в близких термодинамических условиях. Это определяет некоторые общие особенности физико-химической миграции, которая складывается из двух противоположных процессов — *выветривания* и *цементации.*

С геохимических позиций выветривание представляет собой процесс преимущественного удаления из пород и минералов водных (Ca, Mg, K, Na и др.) и присоединения воздушных (в первую очередь $O_2$, $H_2O$, $CO_2$) мигрантов. Выветривание протекает в почвах и илах, коре выветривания, водоносных горизонтах. Даже в слаботрещиноватых изверженных породах, которые производили впечатление «свежих» (невыветрелых), О. П. Елисеева и Б. И. Омельяненко установили тонкие пленки гидроокислов железа и других вторичных минералов, образовавшихся за счет диффузии в поровых растворах. Поэтому следует отличать *продукты выветривания,* которые образуются в разных геологических условиях, от *коры выветривания* — определенной биокосной системы. Многие «древние коры выветривания», фиксируемые в зонах разломов, в водоносных горизонтах и т. д., несомненно, представляют собой продукты выветривания, но они далеко не всегда формировались в коре выветривания и очень часто представляют собой результат геохимической деятельности подземных вод (т. е. эти «коры выветривания» никогда не были на земной поверхности, не связаны с определенными климатическими условиями и т. д.).

Для другой группы процессов — цементации — наиболее характерны аккумуляция водных мигрантов, осаждение минералов из растворов, уменьшение пористости и увеличение объемной массы пород. В процессе цементации образуются плотные конкреции, горизонты ожелезненных, карбонатизированных, огипсованных песчаников и т. д.

Выветривание и цементация — разные стороны единого процесса миграции; первые порождают вторые и наоборот. В каждый из биокосных систем развиваются как выветривание, так и цементация, однако соотношение между ними неодинаково. Выве-

[1] *Вернадский В. И.* О коренном материально-энергетическом отличии живых и косных естественных тел биосферы. М., 1939, с. 11.

тривание особенно широко развито в почвах, где почти все первичные минералы неустойчивы. В почвах развита и цементация, приводящая к образованию карбонатных, глинистых, гипсовых и других иллювиальных горизонтов.

В коре выветривания также преобладает выветривание, хотя наблюдается и цементация (особенно в нижней части толщи коры) за счет вмывания $SiO_2$ (окремнение), $CaCO_3$ (обызвесткование), $MgCO_3$ и других соединений.

В водоносных горизонтах, особенно глубоких, выветривание выражено значительно слабее. Но и в них под влиянием подземных вод происходит изменение и разрушение многих минералов. Иногда эти процессы называют *глубинным выветриванием*. Весьма характерны для водоносных горизонтов процессы вмывания, цементации, перекристаллизации, причем их интенсивность возрастает с глубиной.

Все биокосные системы имеют общие черты — они богаты свободной энергией и неравновесны, дифференцированы в пространстве, в них осуществляется круговорот элементов, накапливается информация, формируется окислительно-восстановительная и щелочно-кислотная зональность. Поэтому и геохимическая систематика биокосных систем имеет много общего.

Изучение геохимии биокосных систем привело к появлению новых самостоятельных научных направлений — геохимии почв, коры выветривания, осадочных пород, подземных вод (гидрогеохимии), ландшафта, океана и т. д.

## ПОЧВЫ

Почвы были первой биокосной системой, открытой и изученной наукой. Создателем науки о почве как биокосной системе был В. В. Докучаев (1846—1903) [1].

Геохимические идеи стали проникать в почвоведение в начале XX столетия (П. С. Коссович и др.). Основоположниками геохимии почв были В. И. Вернадский и К. К. Гедройц. В дальнейшем значительный вклад в геохимию почв внесли труды советских ученых — Б. Б. Полынова, А. П. Виноградова, М. А. Глазовской, В. А. Ковды, Г. В. и В. В. Добровольских, А. Н. и Э. Б. Тюрюкановых и др.

Почва — верхний горизонт литосферы, вовлеченный в биологический круговорот при участии растений, животных и микроорганизмов, область наивысшей геохимической энергии живого вещества.

Особенно велика в почве роль микроорганизмов, которых в каждом грамме почвы содержатся миллионы и миллиарды. Геохимическая сущность почвообразования заключается в разложении органических веществ микроорганизмами. Поэтому мерилом интенсивности почвообразования служит количество органического вещества, разлагающегося в почве за год. Наиболее интенсивны процессы разложения во влажных тропиках и слабы в тундре и пустынях (количество органических веществ в почве — гумуса не является мерилом интенсивности почвообразования).

Разлагая остатки растений и животных, микроорганизмы поставляют в почвенные растворы $CO_2$, органические кислоты и другие органические соединения, делают их химически высокоактивными. Чем больше ежегодно разлагается органического вещества, тем богаче почва химически работоспособной энергией, тем дальше она от равновесия. *Почвы — это особо*

[1] До работ В. В. Докучаева почвой называли продукты разрушения горных пород, пахотный слой и т. д.

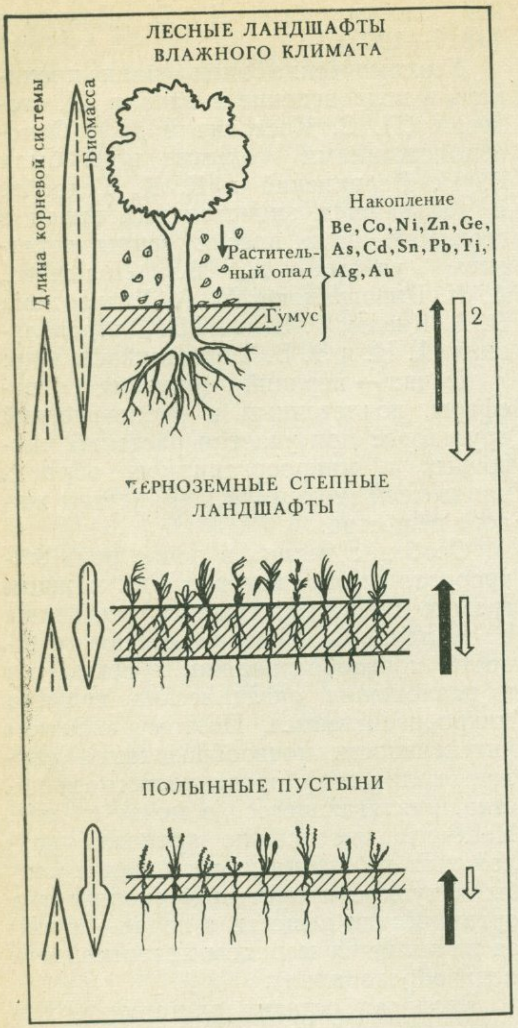



Рис. 68. Схема взаимопротивоположных процессов — биогенной аккумуляции (*1*) и выщелачивания (*2*), которые определяют строение профиля элювиальных почв. Ширина стрелок характеризует относительную интенсивность процессов, длина — сравнительную глубину проникновения процессов.

*неравновесные, чрезвычайно динамичные биокосные системы.*

Растения способны концентрировать различные химические элементы. Корни, как насос, «перекачивают» элементы, образующиеся в результате разложения растительных остатков, из нижних горизонтов почвы в верхние. Это относится к элементам, $A_x$ которых больше 1 (P, S, Ca, K, многие микроэлементы). В результате такой *биогенной аккумуляции* создается возможность обогащения этими элементами верхних горизонтов почв, улучшения среды существования растений.

Биогенное накопление Be, Co, Ni, Zn, Ge, As, Cd, Sn и других редких элементов в гумусовом горизонте лесной почвы впервые было обнаружено в начале 30-х годов В. М. Гольдшмидтом. Позднее эти явления были установлены в черноземных, каштановых и других почвах.

Поглощение элементов корнями представляет собой процесс обменной адсорбции (Д. А. Сабинин). Поглощая из почвы катионы, корни выделяют $H^+$, а поглощая анионы — $HCO_3^-$. Возможно, что в результате минерального питания растений в почву непрерывно поступает водородный ион, являющийся важным фактором выветривания почвенных минералов (И. Н. Гоголев).

Наряду с биогенной аккумуляцией, направленной снизу вверх, в почвах наблюдается и нисходящая миграция элементов в водных растворах. Поэтому реальное распределение элементов в почвах водоразделов и склонов определяется не только биогенной аккумуляцией, но и выщелачиванием (рис. 68).

В черноземных, подзолистых, каштановых и других типах почв биогенная аккумуляция и выщелачивание протекают с различной интенсивностью, следовательно, и суммарный эффект распределения элементов различен. В верхней части почвы может преобладать или концентрация элементов, или вынос. В результате почва расчленяется на горизонты с особыми физико-химическими условиями. Имеются почвы, в которых верхний

горизонт кислый, а нижний — щелочной, в верхнем горизонте господствует окислительная среда, а в нижнем — восстановительная и т. д. Совокупность горизонтов образует *почвенный профиль.*

Для большинства почв характерно накопление гумуса и многих элементов в верхней части (горизонт $A_1$). В подзолистых почвах под гумусовым горизонтом располагается горизонт $A_2$, из которого вымыты более подвижные соединения. Он относительно обогащен менее подвижными элементами.

Для многих почв характерен горизонт концентрации соединений, вымытых из верхней части (иллювиальный горизонт В). В черноземах — это горизонт накопления углекислого кальция. В подзолистых почвах и солонцах из горизонта А вымываются минеральные и органические коллоиды, которые частично осаждаются в иллювиальном горизонте, повышая его глинистость. Коллоиды могут сорбировать металлы, поэтому в нижней части почвы (горизонт В) наблюдается повышенное содержание Cu, Ni, Zn, Pb и других металлов. Следовательно, в профиле перечисленных почв существуют зоны выщелачивания и геохимические барьеры с характерными для них парагенными ассоциациями элементов.

Еще сложнее распределение элементов в солончаках, болотных, луговых и других почвах низин. В них наряду с биогенной аккумуляцией и выщелачиванием происходит накопление химических элементов из грунтовых вод. Эти почвы также расчленяются на горизонты. В болотных почвах это торфяные и глеевые горизонты, в солончаках — солевые. Таким образом, почвообразование приводит к дифференциации элементов по почвенному профилю, т. е. однородная горная порода превращается в чрезвычайно неоднородное образование. В связи с этим почвообразование характеризуется накоплением не только энергии, но и информации.

В химическом отношении разложение органических веществ — процесс окислительно-восстановительный, так как углерод, водород и другие элементы, входящие в состав органических соединений, при разложении окисляются до простых минеральных соединений, а главный окислитель — свободный кислород — восстанавливается. Окислителями и восстановителями могут быть и другие элементы, например железо, но суть процесса от этого не изменяется. *Сущность почвообразования с геохимических позиций заключается в окислительно-восстановительных реакциях.* Отсюда понятно, что и главные различия между почвами связаны с их окислительно-восстановительными условиями.

Для почв характерна окислительно-восстановительная зональность. Наиболее ярко она выражена в заболоченных почвах, в которых бурые, желтые, красные горизонты с окислительной средой сопрягаются с сизыми, синеватыми, белесыми глеевыми горизонтами с восстановительной средой.

Автором было показано, что в солончаках наряду с солевой зональностью необходимо различать и окислительно-восстановительную, выделять три типа горизонтов: окислительные, глеевые, гидротроилитовые — сероводородные.

Окислительно - восстановительная зональность существует во всех почвах, в том числе в почвах степей — черноземных, каштановых и др.

Окислительно - восстановительные условия изменяются в зависимости от сезона года. Поэтому когда говорят о развитии восстановительных процессов, имеют в виду наиболее благоприятный сезон или период — дождливую погоду, время максимального об-

воднения гумусового горизонта и т. д. Не исключено, например, что большую часть года в черноземах преобладает окислительная обстановка по всему профилю, но в отдельные периоды разложение органических веществ протекает в восстановительных условиях или во всяком случае в менее окислительных. В каштановых почвах в целом обстановка более окислительная, чем в черноземах (в связи с особенностями климата), но и в них в отдельные периоды возможно развитие более восстановительных (или менее окислительных) условий. Для почв пустынь, субтропических степей с сероземами характерна еще более окислительная обстановка. Однако сам факт разложения в них органических веществ указывает на изменение окислительно-восстановительных условий, на существование окислительно-восстановительной зональности в отдельные (очень кратковременные?) периоды года. Это может быть и микрозональность, проявляющаяся не во всем почвенном горизонте, а на строго локальном участке, например вокруг гниющего корешка. Однако ее геохимическая сущность от этого не изменяется.

Контрастность окислительно-восстановительной зональности и конкретные величины окислительно-восстановительного потенциала в разных почвах, следовательно, могут быть резко различными.

Зональность может проявиться полностью в «восстановительном плече», когда, например, резкоглеевая обстановка с особенно низким Eh в верхних горизонтах болотных почв книзу сменяется слабоглеевой обстановкой с более высоким Eh, не выходящим, однако, за пределы глеевой обстановки. В этом случае профиль почвы в целом будет глеевым, но по анализу распределения ряда химических элементов, а также по конкретным замерам Eh нетрудно доказать, что окислительно-восстановительные условия по профилю меняются и зональность существует. В числе микроэлементов-индикаторов окислительно-восстановительной зональности на общем глеевом фоне отметим медь, молибден, серебро, олово, золото, ртуть, уран.

Значительно более наглядна в почвах окислительно-восстановительная зональность, если в почвенном профиле окислительная обстановка сменяется глеевой или сероводородной (с гидротроилитом). Подобная зональность характерна для многих болотных, луговых, солончаковых, солонцовых и прочих гидроморфных (супераквальных) почв. Встречается такая зональность и в элювиальных (автоморфных) почвах, особено в таежной и тундровой зонах. Главный элемент-индикатор подобной зональности — железо.

Во многих почвах аридных ландшафтов, особенно в сухих степях и пустынях, господствует окислительная обстановка, и зональность выражается в изменении Eh в пределах «окислительного плеча». В этих почвах окислительно-восстановительная зональность может выражаться в смене резкоокислительной обстановки на слабоокислительную. Как и в предыдущем случае, многие элементы служат хорошими индикаторами подобной зональности. К ним в первую очередь относится Mn, перераспределение которого в условиях преобладания $Fe^{3+}$ указывает на слабоокислительную обстановку. К другим характерным элементам относятся ванадий, хром, селен, отчасти иод.

Следовательно, окислительно-восстановительная зональность является важнейшей особенностью всех типов почв, так как она отражает важнейшие геохимические особенности этих биокосных систем — процессы разложения органических веществ. Отсюда

следует и методологический вывод о необходимости изучения окислительно-восстановительных процессов и отвечающей им зональности в профиле всех типов почв.

Окислительно - восстановительная зональность в почвах часто является моделью более грандиозных процессов, протекающих в других системах земной коры, в том числе в биосфере в целом. Изучение геохимии почв, и в частности, их окислительно-восстановительной зональности позволяет анализировать многие процессы, протекающие в корах выветривания, артезианских бассейнах и других системах. Преимущество почв как модели для изучения состоит в том, что окислительно-восстановительная зональность в них проявляется в пределах 1—2-метровой толщи, в то время как зональность в коре выветривания распространяется на десятки метров, а в артезианских бассейнах — на километры и десятки километров по глубине. Поэтому актуальны слова Б. Б. Полынова о том, что «именно здесь, в почвах, наиболее сосредоточена геологическая работа живого вещества; именно в почвах готовится тот материал континентальных и морских отложений, из которого в дальнейшем образуются новые породы. Но в то же время в почвах в наибольшей степени сосредоточены и те процессы, совокупность которых обусловливает эволюцию органического мира. Здесь разыгрываются многообразные формы борьбы за существование и приспособления организмов к изменяющимся условиям их жизни, создаются многообразные сообщества (биоценозы) и формируются новые виды многочисленных низших организмов и высших растений» [1].

[1] *Полынов Б. Б.* Основные идеи учения о генезисе элювиальных почв в современном освещении. Избр. труды. М., 1956, с. 411.

Геохимический анализ сущности почвообразования позволяет по окислительно-восстановительным условиям выделить три основных ряда почв: с преобладанием окислительной, глеевой и сероводородной обстановок.

Почвы первого ряда с окислительной обстановкой образуются там, где атмосферный воздух легко проникает в почву, где глубоко залегают грунтовые воды. Это горные почвы, многие водораздельные почвы равнин и др. К ним относятся черноземы, красноземы, каштановые почвы, буроземы, большинство почв пустынь и т. д. Еще В. В. Докучаев объединял подобные почвы в особый класс «сухопутно-растительных почв». Позднее для их обозначения были предложены термины «автоморфные», «элювиальные» и др. В них окислительно-восстановительная зональность часто располагается в «окислительном плече» (с. 220).

Почвы второго ряда с глеевой обстановкой (восстановительной без $H_2S$, см. с. 126) пользуются огромным распространением на заболоченных равнинах в районах влажного климата: на Западно-Сибирской низменности, в болотах Белорусского Полесья и во многих других районах. В глеевых почвах часто содержится растворимое органическое вещество, в том числе различные органические кислоты, которые образуются при неполном окислении растительных остатков.

Третий ряд почв с восстановительной сероводородной обстановкой распространен не столь широко, как два первых. К нему относятся солончаки степей, пустынь, морских побережий и некоторые другие почвы.

Может показаться, что различие почв глеевого и сероводородного рядов не столь велики, так как в обоих случаях в почвах преобладает восстановительная среда. Однако по ряду главнейших показателей глеевые и сероводородные среды резко отли-

**Таблица 20. Основные геохимические классы почв и других биокосных систем [1]**

| Щелочно-кислотные условия вод | Окислительно-восстановительные условия вод | | |
|---|---|---|---|
| | кислородные воды | глеевые воды | сероводородные воды |
| Сильнокислые, pH<3 | Сильнокислый ($H^+$, $Fe^{2+}$, $Al^{3+}$ и др.) | Сильнокислый глеевый ($H^+$, $Fe^{2+}$) | Сернокислый сульфидный ($H^+$, $H_2S$) |
| Кислые и слабокислые, pH=3—6,5 | Кислый ($H^+$) | Кислый глеевый ($H^+$, $Fe^{2+}$) | Кислый сульфидный ($H^+$, $H_2S$) |
| Нейтральные и щелочные слабоминерализованные, pH=6,5—8,5 | Кальциевый ($Ca^{2+}$) | Карбонатный глеевый ($Ca^{2+}$, $Fe^{2+}$) | Нейтральный карбонатный сульфидный ($Ca^{2+}$ $H_2S$) |
| Нейтральные и щелочные, соленые и солоноватые, pH=7—8,5 | Соленосный ($Na^+$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$) | Соленосный глеевый ($Na^+$, $Fe^{2+}$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$) | Соленосный сульфидный ($Na^+$, $H_2S$) |
| Сильнощелочные (содовые), pH>8,5 | Содовый ($Na^+$, $OH^-$) | Содовый глеевый ($Na^+$, $Fe^{2+}$, $OH^-$) | Содовый сероводородный ($Na^+$, $OH^-$, $H_2S$), |

[1] В скобках — ведущие ионы и газы.

чаются друг от друга. Так, в глеевой среде многие металлы подвижны, образуют легкорастворимые соединения (особенно с органическими кислотами), а в сероводородной — большинство металлов малоподвижно и образует нерастворимые сульфиды.

В пределах рядов выделяются *типы почв:* черноземные, подзолистые, бурые лесные, коричневые, сероземные, красноземные и др. Размещение их подчиняется климатической зональности. *Типы почв — это, прежде всего, типы разложения органических веществ, типы биогенной аккумуляции химических элементов, типы окислительно-восстановительной зональности.*

В зависимости от окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий могут быть выделены и более мелкие единицы почв — *классы* (табл. 20). В тайге, например преобладают почвы кислого класса (классические подзолистые и дерново-подзолистые), но есть и кальциевые (перегнойно-карбонатные на известняках), кислые глеевые, карбонатные глеевые классы почв (рис. 69). Существуют и переходные классы (от кислого к кальциевому и др.).

Нередко в разных горизонтах одной и той же почвы в результате окислительно-восстановительной и щелочно-кислотной зональности классы водной миграции неодинаковы. В этом случае при определении ряда и класса следует использовать понятие о *центре почвы* — главном горизонте, определяющем своеобразие почвы в

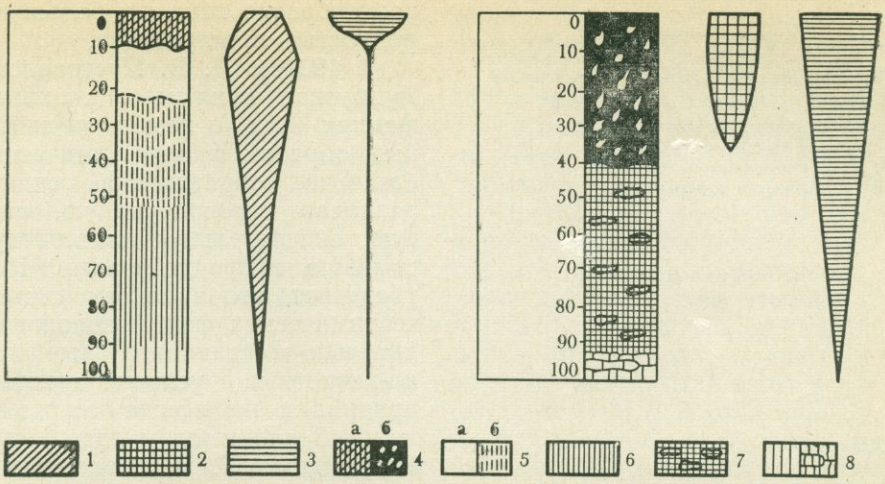



Рис. 69. Строение профиля кислых дерново-подзолистых и кальциевых дерново-карбонатных почв в таежной зоне:

*1* — кислое выщелачивание (Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Na, Cu, Zn, Cl, S и т. д.), *2* — нейтральное и слабокислое выщелачивание (Ca, Mg, Na, Mo, Mn, Cl, S и т. д.), *3* — биогенная аккумуляция, *4* — гумусовый горизонт — биогеохимический барьер (*а* — слабый, *б* — сильный), *5* — элювиальные горизонты: (*а* — $A_2$, *б* — $A_2/B_1$), *б* — иллювиальный горизонт, $B_2$, *7* — карбонатная кора выветривания известняков, *8* — почвообразующие породы

целом. Как правило, центром служит верхний горизонт *А*, где наиболее энергично разлагаются органические вещества, происходят наибольшие преобразования минеральной части. Поэтому при классификации почв за основу следует брать геохимические особенности ее центра — горизонта *А*. Этот критерий позволяет в большинстве случаев при наличии в почве геохимической зональности правильно оценить роль каждого горизонта и классифицировать почву. В некоторых почвах главным может быть другой горизонт. Например, в солонцах центром почвы является солонцовый горизонт *В* с обменным натрием.

## ИЛЫ

В. И. Вернадский писал, что ил является природным телом, у которого существует очень глубокая аналогия с почвой, что это подводные почвы, где гидросфера занимает место атмосферы. Илы — биокосные системы, так как они содержат органические остатки, являются ареной деятельности многочисленных роющих животных (илоедов и др.) и, что самое главное, содержат огромное количество микроорганизмов. Как и почвы, *илы — неравновесные динамические биокосные системы, богатые свободной энергией.* Сущность илообразования также заключается в разложении органических веществ, в окислительно-восстановительных реакциях. И для илов характерны горизонты, окислительно-восстановительная зональность, геохимические барьеры (рис. 70, 71). Однако в отличие от почв илы растут снизу и, следовательно, не имеют «материнской породы». В образовании илов, как правило, не принимают участие высшие растения. Для них характерно постоянное увлажнение. Все это определяет меньшее по сравнению с почвами

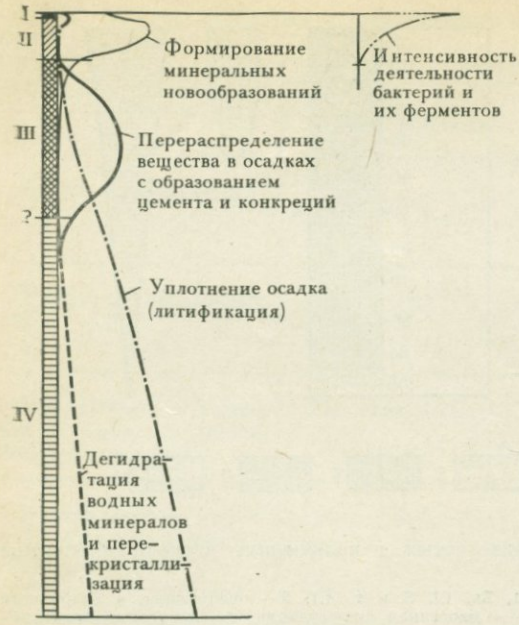



Рис. 70. Вертикальная дифференциация в илах: *I—IV* горизонты ила (по Н. М. Страхову)

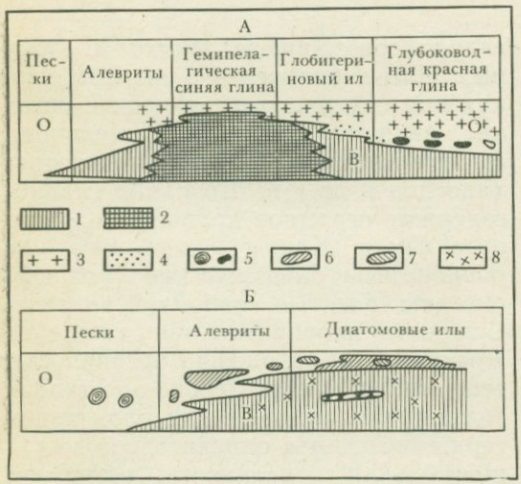



Рис. 71. Окислительно-восстановительная зональность илов. Разрезы через океан (*А*) и озеро (*Б*) Байкал (по Н. М. Страхову, упрощено):

*О* — окислительная зона, *В* — восстановительная зона, слабо выраженная (*1*) и сильно выраженная (*2*), *3* — окислы железа, окрашивающие окислительную зону в бурый цвет, *4* — участки, обогащенные железом и марганцем, *5* — железо-марганцевые конкреции, *6* — равномерно окрашенные слабожелезистые ржавые пятна, *7* — марганцевые (черные) пятна, *8* — вивианитовые пятна

разнообразие илов, их большую однородность в пространстве.

В 1933 г. Л. В. Пустовалов сформулировал понятие о *геохимических фациях*, т. е. о геохимических (главным образом физико-химических) обстановках образования осадков. Он различал сероводородную, сидеритовую, окислительную, латеритную, пустынную и прочие фации. Нетрудно убедиться, что в основу систематики геохимических фаций положены окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия (хотя этот принцип и не всегда строго выдержан). В дальнейшем идеи Пустовалова развивал Г. И. Теодорович, выделивший значительно большее число геохимических фаций. В. Крамбейн и Р. Гаррелс в 1952 г. разработали геохимическую систематику фаций в координатах Eh — pH на основе равновесной термодинамики. Они рассчитали равновесные фазы в илах и установили парагенные ассоциации минералов для щелочной восстановительной среды (кальцит, органическое вещество, пирит, фосфорит), нейтральной окислительной среды (гематит, лимонит, окислы марганца, кремнезем, шамозит, кальцит, фосфорит) и других обстановок.

Мы считаем, что при геохимической классификации илов в первую очередь следует учитывать особенности верхнего горизонта ила — центра этой биокосной системы (принцип централизации). На основе этих принципов систематики нами выделяются три ряда илов: окислительный, глеевый и сероводородный (сульфидный).

*Окислительные илы* образуются в океанах, морях, озерах и реках — всюду, где господствуют кислородные воды, создаются условия для перемешивания вод. Окислительная среда характерна для прибрежных песков, зоны волнений, а также для больших глубин, где мало органических остат-

ков, а холодная вода богата растворенным кислородом. Около 50% дна Тихого океана покрыто красной глубоководной глиной. Этот ил осаждается на глубинах более 4500 м с очень малой скоростью: за 1000 лет образуется лишь несколько миллиметров осадка.

Окислительные илы имеют преимущественно желтую, бурую, красную окраску, обусловленную гидроокислами трехвалентного железа.

*Глеевые илы* особенно характерны для озер, расположенных в тундре, тайге, во влажных тропиках. Здесь разлагается много органического вещества, сульфатов в водах мало. В результате развивается глеевая обстановка, железо и марганец восстанавливаются, илы приобретают сизую, зеленоватую, серую, охристо-сизую окраску. В глеевых илах не хватает кислорода для окисления органического вещества, разложение органических веществ замедляется. В таежных озерах постепенно на дне накапливается «гнилой озерный ил» — сапропель [1].

*Сероводородные (сульфидные) илы* широко распространены в морях и океанах, озерах степей и пустынь, где преобладают сульфатные воды, развивается десульфуризация, продуцируется $H_2S$, образуются сульфиды железа. Илы имеют серый, черный и синеватый цвет (за счет сульфидов железа). Таков, например, синий ил океанов и морей, установленный еще в XIX в. экспедицией Челленджера. Он распространен на глубинах от 200 до 5000 м, содержит рассеянное органическое вещество, пирит и гидротроилит.

Присутствие во многих осадочных породах сульфидов железа (главным образом пирита), а местами и других металлов позволяет утверждать, что в илах существовал сероводородный барьер, на котором из слабощелочной морской или иловой воды осаждались металлы (тип *B* 3, отчасти *B* 7).

Сульфидные илы озер степей и пустынь представляют большую ценность в бальнеологическом отношении. Они используются как лечебные грязи (оз. Саки в Крыму, Одесские лиманы, Тамбуканское озеро под Пятигорском и многие другие).

Илы, как и почвы, испытывают влияние термической зональности климатов. Например, окислительные илы мелководий полярных бассейнов отличаются от окислительных илов мелководий тропиков с их теплыми водами, глеевые илы тундры отличаются от глеевых илов влажных тропиков. В них различны и скорость процессов разложения органических остатков, и состав самих остатков (иные флора и фауна).

Все это позволяет говорить о *типах илов,* различающихся по интенсивности биологического круговорота атомов. Отчетливо выделяются илы холодного, умеренного и жаркого географических поясов. К холодным илам относятся также глубоководные илы морей и океанов, районов многолетней мерзлоты. На размещение илов на материках, несомненно, влияет закон зональности, хотя зоны илов существенно отличаются от почвенно-растительных зон — они значительно шире.

Классы илов выделяются по тем же признакам, что и классы почв.

[1] Сапропель богат органическими соединениями (до 99%), среди которых обнаружены витамины и другие биологически активные вещества. Он представляет большую хозяйственную ценность как местное удобрение, подкормка для домашних животных (белок, витамин $B_{12}$), наконец, как лечебная грязь. Вместе с тем за счет накопления сапропеля происходит заиливание некоторых озер, их вода становится непригодной для водоснабжения. Использование сапропеля одновременно способствует очистке озер. Это хороший пример мобилизации внутренних ресурсов ландшафта для улучшения окружающей среды. Запасы сапропеля очень велики.

## Таблица 21. Кларки элементов в осадочных породах и глубоководных осадках

| Элементы | Осадочные породы | | | | | Глубоководные осадки | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | глины и сланцы | | | песчаники (по А. А. Беусу, 1975) | карбонатные породы (по А. А. Беусу, 1975) | известковые (по Турекьяну и Ведеполю, 1961) | глинистые (по Турекьяну и Ведеполю, 1961) |
| | по А. П. Виноградову, 1962 | глины, по Турекьяну и Ведеполю, 1961 | сланцы, по А. А. Беусу, 1975 | | | | |
| H | — | *A* | 0,40 | 0,25 | 0,09 | *A* | *A* |
| He | — | *B* | $6 \cdot 10^{-5}$ см³ на грамм породы | | | *B* | *B* |
| Li | $6 \cdot 10^{-3}$ | $6{,}6 \cdot 10^{-3}$ | $6{,}6 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $5{,}7 \cdot 10^{-3}$ |
| Be | $3 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}n \cdot 10^{-4}$ | $0{,}n \cdot 10^{-4}$ | $x \cdot 10^{-5}$ | $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ |
| B | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $10 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $5{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ |
| C | 1,0 | *A* | 1,2 | 1,3 | 11,0 | *A* | *A* |
| N | $6 \cdot 10^{-2}$ | *A* | $54{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $13{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ | *A* | *A* |
| O | 52,8 | *A* | 49,0 | 51,5 | 49,2 | *A* | *A* |
| F | $5 \cdot 10^{-2}$ | $7{,}4 \cdot 10^{-2}$ | $7{,}4 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}7 \cdot 10^{-2}$ | $3{,}3 \cdot 10^{-2}$ | $5{,}4 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ |
| Ne | — | *B* | $7{,}7 \cdot 10^{-8}$ см³ на грамм породы | | | *B* | *B* |
| Na | 0,66 | $9{,}6 \cdot 10^{-1}$ | 0,98 | 0,92 | 0,25 | 2,0 | 4,00 |
| Mg | 1,34 | 1,5 | 1,50 | 0,73 | 4,60 | $4 \cdot 10^{-3}$ | 2·10 |
| Al | 10,45 | 8,0 | 8,65 | 2,90 | 0,96 | 2,0 | 8,4 |
| Si | 23,8 | 27,3 | 27,5 | 34,7 | 3,4 | 3,2 | 25,0 |
| P | $7{,}7 \cdot 10^{-2}$ | $7 \cdot 10^{-2}$ | 0,07 | 0,04 | 0,05 | $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ |
| S | $3 \cdot 10^{-1}$ | $2{,}4 \cdot 10^{-1}$ | 0,24 | 0,02 | 0,12 | $1{,}3 \cdot 10^{-1}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-1}$ |
| Cl | $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ | $0{,}1 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ | 2,0 | 2,0 |
| Ar | — | *B* | $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ см³ на грамм породы | | | *B* | *B* |
| K | 2,28 | 2,66 | 2,70 | 1,32 | 0,28 | $2{,}9 \cdot 10^{-1}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-1}$ |
| Ca | 2,53 | 2,21 | 2,00 | 2,67 | 32,5 | 31,24 | 2,9 |
| Sc | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ |
| Ti | 0,45 | $4{,}6 \cdot 10^{-1}$ | 0,38 | 0,30 | 0,12 | $7{,}7 \cdot 10^{-2}$ | $4{,}6 \cdot 10^{-1}$ |
| V | $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ | $13 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ |
| Cr | $1 \cdot 10^{-2}$ | $9 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}9 \cdot 10^{-2}$ | $0{,}35 \cdot 10^{-2}$ | $0{,}11 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ | $9 \cdot 10^{-3}$ |
| Mn | $6{,}7 \cdot 10^{-2}$ | $8{,}5 \cdot 10^{-2}$ | 0,08 | 0,04 | 0,04 | $1 \cdot 10^{-1}$ | $6{,}7 \cdot 10^{-1}$ |
| Fe | 3,33 | 4,72 | 4,80 | 2,80 | 0,86 | $9 \cdot 10^{-1}$ | 6,5 |
| Co | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ | $19 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}3 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ | $7 \cdot 10^{-4}$ | $7{,}4 \cdot 10^{-2}$ |
| Ni | $9{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $6{,}8 \cdot 10^{-3}$ | $6{,}8 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}25 \cdot 10^{-2}$ |
| Cu | $5{,}7 \cdot 10^{-3}$ | $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ |
| Zn | $8 \cdot 10^{-3}$ | $9{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $9{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}65 \cdot 10^{-2}$ |
| Ga | $3 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| Ge | $2 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| As | $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ | $13{,}0 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ |
| Se | $6 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ | $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ | $0{,}8 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ |
| Br | $6 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $4{,}0 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ | $6{,}2 \cdot 10^{-4}$ | $7 \cdot 10^{-3}$ | $7 \cdot 10^{-3}$ |
| Kr | — | *B* | $4{,}2 \cdot 10^{-9}$ см³ на грамм породы | | *K* | *B* | *B* |
| Rb | $2 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ | $14 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ |
| Sr | $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | $3{,}0 \cdot 10^{-2}$ | $0{,}2 \cdot 10^{-2}$ | $6{,}1 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-1}$ | $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ |
| Y | $3 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ | $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ | $9 \cdot 10^{-3}$ |
| Zr | $2 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ | $0{,}2 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ |
| Nb | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ | $n \cdot 10^{-5}$ | $0{,}3 \cdot 10^{-4}$ | $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ |
| Mo | $2 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}4 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ | $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ |
| Tc | — | *C* | | | | *C* | *C* |
| Ru | — | *D* | | Нет данных | | *D* | *D* |
| Rh | — | *D* | | Нет данных | | *D* | *D* |
| Pd | — | *D* | | Нет данных | | *D* | *D* |

| Элементы | Осадочные породы | | | | | Глубоководные осадки | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | глины и сланцы | | | песчаники (по А. А. Бесу, 1975) | карбонатные породы (по А. А. Беусу, 1975) | известковые (по Турекьяну и Веденолю, 1961) | глинистые (по Турекьяну и Веденолю, 1961) |
| | по А. П. Виноградову, 1962 | глины, по Турекьяну и Веденолю, 1961 | сланцы по А. А. Бесу, 1975 | | | | |
| Ag | $1\cdot10^{-5}$ | $7\cdot10^{-6}$ | $7\cdot10^{-6}$ | $n\cdot10^{-6}$ | $n\cdot10^{-6}$ | $x\cdot10^{-6}$ | $1{,}1\cdot10^{-5}$ |
| Cd | $3\cdot10^{-6}$ | $3\cdot10^{-5}$ | $3\cdot10^{-5}$ | $0{,}n\cdot10^{-5}$ | $0{,}4\cdot10^{-5}$ | $x\cdot10^{-6}$ | $4{,}2\cdot10^{-5}$ |
| In | $5\cdot10^{-6}$ | $1\cdot10^{-5}$ | $1{,}0\cdot10^{-5}$ | $0{,}n\cdot10^{-5}$ | $0{,}n\cdot10^{-5}$ | $x\cdot10^{-6}$ | $8\cdot10^{-6}$ |
| Sn | $1\cdot10^{-3}$ | $6\cdot10^{-4}$ | $6{,}0\cdot10^{-4}$ | $0{,}n\cdot10^{-4}$ | $0{,}n\cdot10^{-4}$ | $x\cdot10^{-5}$ | $1{,}5\cdot10^{-4}$ |
| Sb | $2\cdot10^{-4}$ | $1{,}4\cdot10^{-4}$ | $15\cdot10^{-5}$ | $0{,}n\cdot10^{-5}$ | $2{,}0\cdot10^{-5}$ | $1{,}5\cdot10^{-5}$ | $1\cdot10^{-4}$ |
| Te | $1\cdot10^{-6}$ | *D* | $10\cdot10^{-7}$ | Нет данных | | *D* | *D* |
| I | $1\cdot10^{-4}$ | $2{,}2\cdot10^{-4}$ | $2{,}2\cdot10^{-4}$ | $1{,}7\cdot10^{-4}$ | $1{,}2\cdot10^{-4}$ | $5\cdot10^{-6}$ | $1\cdot10^{-6}$ |
| Xe | — | *B* | $3{,}4\cdot10^{-10}$ см³ на грамм породы | | | *B* | *B* |
| Cs | $1{,}2\cdot10^{-3}$ | $5\cdot10^{-4}$ | $5{,}0\cdot10^{-4}$ | $n\cdot10^{-5}$ | $n\cdot10^{-5}$ | $4\cdot10^{-5}$ | $6\cdot10^{-4}$ |
| Ba | $8\cdot10^{-2}$ | $5{,}8\cdot10^{-2}$ | $5{,}8\cdot10^{-2}$ | $n\cdot10^{-3}$ | $1{,}0\cdot10^{-3}$ | $1{,}9\cdot10^{-2}$ | $2{,}3\cdot10^{-1}$ |
| La | $4\cdot10^{-3}$ | $9{,}2\cdot10^{-3}$ | $9{,}2\cdot10^{-3}$ | $3{,}0\cdot10^{-3}$ | $n\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $1{,}15\cdot10^{-2}$ |
| Ce | $5\cdot10^{-3}$ | $5{,}9\cdot10^{-3}$ | $5{,}9\cdot10^{-3}$ | $9{,}2\cdot10^{-3}$ | $1{,}2\cdot10^{-3}$ | $3{,}5\cdot10^{-3}$ | $3{,}45\cdot10^{-2}$ |
| Pr | $5\cdot10^{-4}$ | $5{,}6\cdot10^{-4}$ | $5{,}6\cdot10^{-4}$ | $8{,}8\cdot10^{-4}$ | $1{,}1\cdot10^{-4}$ | $3{,}3\cdot10^{-4}$ | $3{,}3\cdot10^{-3}$ |
| Nd | $2{,}3\cdot10^{-3}$ | $2{,}4\cdot10^{-3}$ | $2{,}4\cdot10^{-3}$ | $3{,}7\cdot10^{-3}$ | $4{,}7\cdot10^{-3}$ | $1{,}4\cdot10^{-3}$ | $1{,}4\cdot10^{-2}$ |
| Pm | — | *C* | — | — | — | *C* | *C* |
| Sm | $6{,}5\cdot10^{-4}$ | $6{,}4\cdot10^{-4}$ | $6{,}4\cdot10^{-4}$ | $1{,}0\cdot10^{-3}$ | $1{,}3\cdot10^{-4}$ | $3{,}8\cdot10^{-4}$ | $3{,}8\cdot10^{-3}$ |
| Eu | $1\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-4}$ | $1{,}0\cdot10^{-4}$ | $1{,}6\cdot10^{-4}$ | $0{,}2\cdot10^{-4}$ | $6\cdot10^{-5}$ | $6\cdot10^{-4}$ |
| Hd | $6{,}5\cdot10^{-4}$ | $6{,}4\cdot10^{-4}$ | $6{,}4\cdot10^{-4}$ | $1{,}0\cdot10^{-3}$ | $1{,}3\cdot10^{-4}$ | $3{,}8\cdot10^{-4}$ | $3{,}8\cdot10^{-3}$ |
| Tb | $9\cdot10^{-5}$ | $1\cdot10^{-4}$ | $1{,}0\cdot10^{-4}$ | $1{,}6\cdot10^{-4}$ | $0{,}2\cdot10^{-4}$ | $6\cdot10^{-5}$ | $6\cdot10^{-4}$ |
| Dy | $4{,}5\cdot10^{-4}$ | $4{,}6\cdot10^{-4}$ | $4{,}6\cdot10^{-4}$ | $7{,}2\cdot10^{-4}$ | $0{,}9\cdot10^{-4}$ | $2{,}7\cdot10^{-4}$ | $2{,}7\cdot10^{-3}$ |
| Ho | $1\cdot10^{-4}$ | $1{,}2\cdot10^{-4}$ | $1{,}2\cdot10^{-4}$ | $2{,}0\cdot10^{-4}$ | $0{,}3\cdot10^{-4}$ | $8\cdot10^{-5}$ | $7{,}5\cdot10^{-4}$ |
| Er | $2{,}5\cdot10^{-4}$ | $2{,}5\cdot10^{-4}$ | $2{,}5\cdot10^{-4}$ | $4{,}0\cdot10^{-4}$ | $0{,}5\cdot10^{-4}$ | $1{,}5\cdot10^{-4}$ | $1{,}5\cdot10^{-3}$ |
| Tu | $2{,}5\cdot10^{-5}$ | $2\cdot10^{-5}$ | $0{,}2\cdot10^{-4}$ | $0{,}3\cdot10^{-4}$ | $0{,}4\cdot10^{-5}$ | $1\cdot10^{-5}$ | $1{,}2\cdot10^{-4}$ |
| Yb | $3\cdot10^{-4}$ | $2{,}6\cdot10^{-4}$ | $2{,}6\cdot10^{-4}$ | $4{,}0\cdot10^{-4}$ | $0{,}5\cdot10^{-4}$ | $1{,}5\cdot10^{-4}$ | $1{,}5\cdot10^{-3}$ |
| Lu | $7\cdot10^{-5}$ | $7\cdot10^{-5}$ | $0{,}7\cdot10^{-4}$ | $1{,}2\cdot10^{-4}$ | $0{,}2\cdot10^{-4}$ | $5\cdot10^{-5}$ | $4{,}5\cdot10^{-4}$ |
| Hf | $6\cdot10^{-4}$ | $2{,}8\cdot10^{-4}$ | $2{,}8\cdot10^{-4}$ | $3{,}9\cdot10^{-4}$ | $0{,}3\cdot10^{-4}$ | $4{,}1\cdot10^{-5}$ | $4{,}1\cdot10^{-4}$ |
| Ta | $3{,}5\cdot10^{-4}$ | $8\cdot10^{-5}$ | $0{,}8\cdot10^{-4}$ | $n\cdot10^{-6}$ | $n\cdot10^{-6}$ | $x\cdot10^{-6}$ | $x\cdot10^{-5}$ |
| W | $2\cdot10^{-4}$ | $1{,}8\cdot10^{-4}$ | $1{,}8\cdot10^{-4}$ | $1{,}6\cdot10^{-4}$ | $0{,}6\cdot10^{-4}$ | $x\cdot10^{-5}$ | $x\cdot10^{-4}$ |
| Re | — | *D* | Нет данных | | — | *D* | *D* |
| Os | — | *D* | — | — | — | *D* | *D* |
| Ir | — | *D* | Нет данных | | — | *D* | *D* |
| Pt | — | *D* | Нет данных | | — | *D* | *D* |
| Au | $1\cdot10^{-7}$ | $x\cdot10^{-7}$ | $n\cdot10^{-7}$ | $n\cdot10^{-7}$ | $n\cdot10^{-7}$ | $x\cdot10^{-7}$ | $x\cdot10^{-7}$ |
| Hg | $4\cdot10^{-5}$ | $4\cdot10^{-5}$ | $6{,}6\cdot10^{-5}$ | $7{,}4\cdot10^{-6}$ | $4{,}5\cdot10^{-6}$ | $x\cdot10^{-6}$ | $x\cdot10^{-5}$ |
| Tl | $1\cdot10^{-4}$ | $1{,}4\cdot10^{-4}$ | $1{,}4\cdot10^{-4}$ | $0{,}8\cdot10^{-4}$ | $n\cdot10^{-6}$ | $1{,}6\cdot10^{-5}$ | $8\cdot10^{-5}$ |
| Pb | $2\cdot10^{-3}$ | $2\cdot10^{-3}$ | $2{,}0\cdot10^{-3}$ | $0{,}7\cdot10^{-3}$ | $0{,}9\cdot10^{-3}$ | $9\cdot10^{-4}$ | $8\cdot10^{-3}$ |
| Bi | $1\cdot10^{-6}$ | *D* | Нет данных | | — | *D* | *D* |
| Th | $1{,}1\cdot10^{-3}$ | $1{,}2\cdot10^{-3}$ | $1{,}2\cdot10^{-3}$ | $1{,}7\cdot10^{-4}$ | $1{,}7\cdot10^{-4}$ | $x\cdot10^{-4}$ | $7\cdot10^{-4}$ |
| Pa | — | *E* | — | — | — | *E* | *E* |
| U | $3{,}2\cdot10^{-4}$ | $3{,}7\cdot10^{-4}$ | $3{,}7\cdot10^{-4}$ | $4{,}5\cdot10^{-5}$ | $2{,}2\cdot10^{-4}$ | $x\cdot10^{-5}$ | $1{,}3\cdot10^{-4}$ |

Примечание. *A* — основные элементы живого вещества, атмосферы и гидросферы, *B* — редкие газы, *C* — в естественных условиях земной коры не встречаются. *D* — нет данных или данные скудны. *E* — недолговечные продукты распада рядов урана и тория.

## ОСАДОЧНЫЕ ПОРОДЫ

Большинство осадочных пород образовалось из озерных, речных и морских илов в ходе диагенеза. Важное значение во многих случаях имели и последующие эпигенетические изменения пород под влиянием подземных вод (см. с. 237—250).

Геохимия осадочных пород и руд как самостоятельная отрасль науки оформилась в середине 60-х годов. Главная задача геохимии осадочных пород, по Н. М. Страхову,— изучение истории химических элементов при образовании осадков, пород и руд.

Обобщение большого количества фактических данных позволило рассчитать кларки элементов основных типов осадочных пород (табл. 21). По Р. Гаррелсу и Ф. Маккензи, среди осадочных пород преобладают глины (74%); значительно меньше карбонатных пород (15%) и песчаников (11%). При подсчете в группу карбонатов, вероятно, попали и эвапориты (гипсы, ангидриты, поваренная соль и др.), составляющие 3%.

Так как глины и сланцы составляют основную массу осадочных пород (около 80%), их кларки дают представление о составе осадочной оболочки в целом. Накопление в глинах и сланцах одних элементов, как, например, углерода, азота, объясняется биологическим круговоротом, других — вулканизмом, поставляющим летучие элементы в атмосферу и гидросферу (Se), третьих — сорбцией глинами и другими процессами. В целом осадочная оболочка ближе всего к гранитному слою.

## КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

*Корой выветривания,* или элювием, называются рыхлые продукты изменения горных пород, образующиеся под почвой за счет поступающих из нее растворов[1]. И для почвы и для коры выветривания характерны инфильтрация атмосферных осадков, выщелачивание растворимых соединений, выветривание первичных силикатов с образованием глинистых минералов, формирование профиля, расчленяющегося на горизонты, окислительно-восстановительная и щелочно-кислотная зональность.

Биокосная природа коры выветривания выражена менее отчетливо, чем у почв и илов, но и здесь проявляется деятельность микроорганизмов, окисляющих органические соединения, поступающие из почвы. В отличие от почвы в коре выветривания нет биогенной аккумуляции химических элементов под влиянием растительности. Наиболее благоприятные условия для формирования коры выветривания создаются во влажном и жарком климате при равнинном или слабохолмистом рельефе и спокойном тектоническом режиме. В этом случае мощность элювия может достигать нескольких десятков метров, а по трещинам и зонам дробления пород — сотен метров. В условиях сухого климата мощность коры выветривания не превышает нескольких метров. В горных районах на крутых склонах мощность коры выветривания преимущественно небольшая.

Для коры выветривания скальных пород характерен обломочный горизонт, выше которого залегают гори-

[1] Термин «кора выветривания» иногда употребляют в широком смысле, понимая под ним и перемещенные рыхлые продукты, т. е. отложения склонов, речных долин, озер и т. д. Б. Б. Полынов различал остаточную (элювий) и аккумулятивную кору выветривания (делювий, алювий и т. д.). В аналогичном смысле употреблял термин «кора выветривания» В. И. Вернадский. Среди современных ученых такой трактовки придерживаются К. И. Лукашев и др. Однако в геологии преобладает представление о коре выветривания как об остаточных продуктах (В. П. Петров, Д. Г. Сапожников и др.).

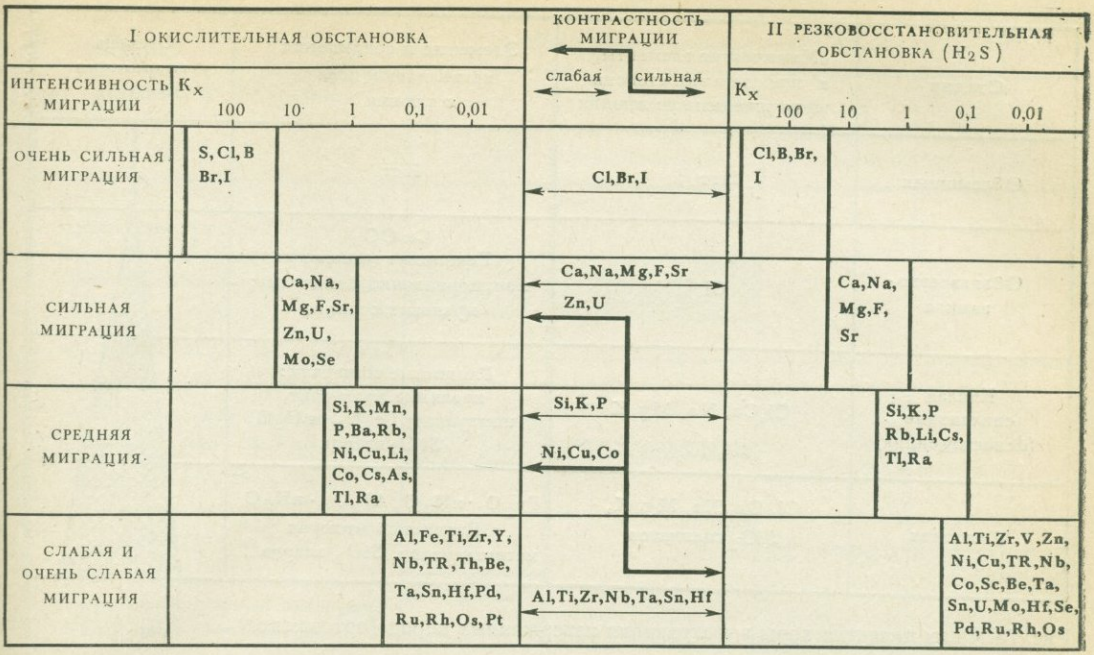



Рис. 72. Ряды миграции элементов в окислительной и восстановительной сероводородной обстановках (по А. И. Перельману)

зонты различного состава — гидрослюдистый, каолинитовый и т. д. (в зависимости от типа коры). В Арктике и высокогорьях преобладает обломочная кора.

Основоположниками изучения геохимии коры выветривания были Б. Б. Полынов (1877—1952) и И. И. Гинзбург (1882—1965).

Поведение химических элементов в коре выветривания определяется в основном тремя факторами: их химическими свойствами, типом ландшафта и минеральным составом пород. Минералы обладают различной податливостью к выветриванию, и это во многом определяет различную интенсивность миграции элементов. Так, щелочные амфиболы выветриваются легче, чем альбит, поэтому натрий амфиболов обладает более высокой миграционной способостью, чем натрий альбита. Если уран входит в состав труднораз рушаемого циркона, его миграционная способность низкая, если он находится в виде урановых черней — высокая.

Податливость минералов к выветриванию зависит от климата. В сухих степях кальцит, гипс, доломит устойчивы в коре выветривания, во влажном климате — неустойчивы.

Кора выветривания — область широкого развития процессов окисления. Железо, марганец и сера в изверженных породах в основном находятся в двухвалентной форме ($Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$, $S^{2-}$), а в коре выветривания — в форме $Fe^{3+}$, $Mn^{4+}$, $S^{6+}$. Не менее характерны и процессы гидратации. Почти все вторичные минералы содержат воду (гидратную, кристаллизационную и др.), в то время как в большей части первичных минералов ее нет.

| Стадии | Химические элементы, в значительной степени выщелоченные из элювия | Элементы и соединения накапливающиеся в элювии | Степень гидратации элювия |
|---|---|---|---|
| Обломочная | Нет | Нет | |
| Обызвествованная | Cl | $CaCO_3$<br>Глинистые минералы: монтмориллонит, бейделлит; мусковит, серицит | |
| Кислая сиаллитная (ненасыщенная) | Cl, Ca, Na, Mg, K | Глинистые минералы: каолинит, галлуазит, нонтронит; $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$<br>$SiO_2$ кварца | |
| Аллитная | Cl, Ca, Na, Mg, K, $SiO_2$ силикатов | $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$<br>Глинистый минерал метагаллуазит. $SiO_2$ кварца | |

Рис. 73. Фазы развития коры выветривания изверженных пород (ортоэлювия)

В районах с засушливым климатом образуются также карбонаты, главным образом $CaCO_3$.

При интенсивном выветривании большая часть твердых составных частей коры находится в коллоидном состоянии или же прошла через него (многочисленные глинистые минералы, гидроокислы кремния, железа, алюминия и марганца, гумусовые вещества и др.). Впервые в очень яркой форме эту мысль выразил в начале XX в. крупный австрийский минералог Ф. Корню, который писал, что подобно коре окружает земной шар царство гелей. Меньшая часть твердых продуктов выветривания находится в виде простых солей. Однако некоторые формы коры выветривания практически не содержат солей.

Б. Б. Полынов установил ряды интенсивности выноса химических элементов из коры выветривания, которые были дополнены автором (рис. 72). Общая тенденция формирования коры выветривания заключается в выносе наиболее подвижных элементов и относительном обогащении ее наименее подвижными, особенно Al, Fe, Ti. Часть химических элементов поступает в кору выветривания с атмосферными осадками. Это особенно относится к хлору и сере — «циклическим элементам». Поэтому интенсивность водной миграции хлора и серы, определенная с помощью $K_x$, а также, вероятно, фтора, брома, иода и некоторых других элементов, несколько завышена. Однако внесение поправок на атмосферный принос не меняет основного вывода: при выветривании интенсивность выноса элементов резко различна; она колеблется в сотни и даже тысячи раз.

По Полынову, выветривание изверженных пород проходит ряд стадий: от обломочной обызвесткованной (вынесены только хлор и сера), сиаллитной (вынесена значительная часть катионов) до аллитной (вынесена боль-

| Климатические условия | Фазы развития элювия по Б.Б. Полынову | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Обломочная | Обызвесткованная (сиаллитная и обломочная) | Кислая сиаллитная (ненасыщенная) | Аллитная |
| Сухой климат степей и пустынь. Испаряемость превышает осадки (промывание коры выветривания слабое) | | | | |
| Влажный климат умеренного пояса (осадки превышают испарение, промывание коры выветривания сильное) | | | | |
| Влажный климат тропиков, субтропиков и экваториальных стран (осадки превышают испарение, промывание коры выветривания сильное) | | | | |

Рис. 74. Фазы развития коры выветривания изверженных пород в зависимости от климатических условий

шая часть катионов и $SiO_2$ силикатов, в коре выветривания накапливаются кварц, гидроокислы Al и Fe). Следовательно, тенденция выветривания едина, но скорость процесса и конечная стадия различны и зависят от климата (в пустыне аллитная стадия не достигается, рис. 73, 74). Полынов писал о закономерном геохимическом сопряжении коры выветривания (элю-

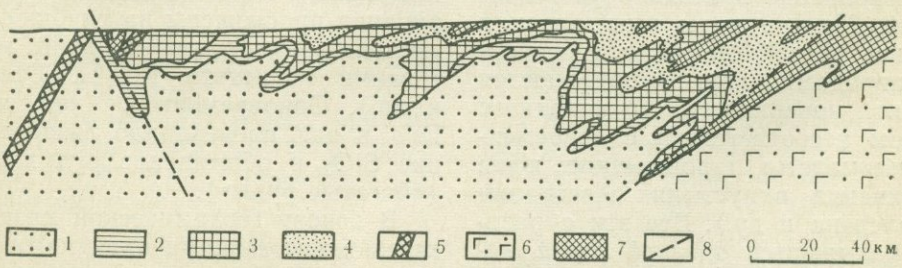



Рис. 75. Профиль древней коры выветривания на гипербазитах и габбро-амфиболитах Кимперсайского массива (из кн. В. П. Петрова, 1967):

*1* — выщелоченные серпентиниты, *2* — слабо нонтронитизированные серпентиниты, *3* — нонтроиты, *4* — охры, *5* — габбро-диабазы, *6* — габбро-амфиболиты, *7* — монтмориллонитизированные и каолинизированные габбро-амфиболиты, *8* — сбросы

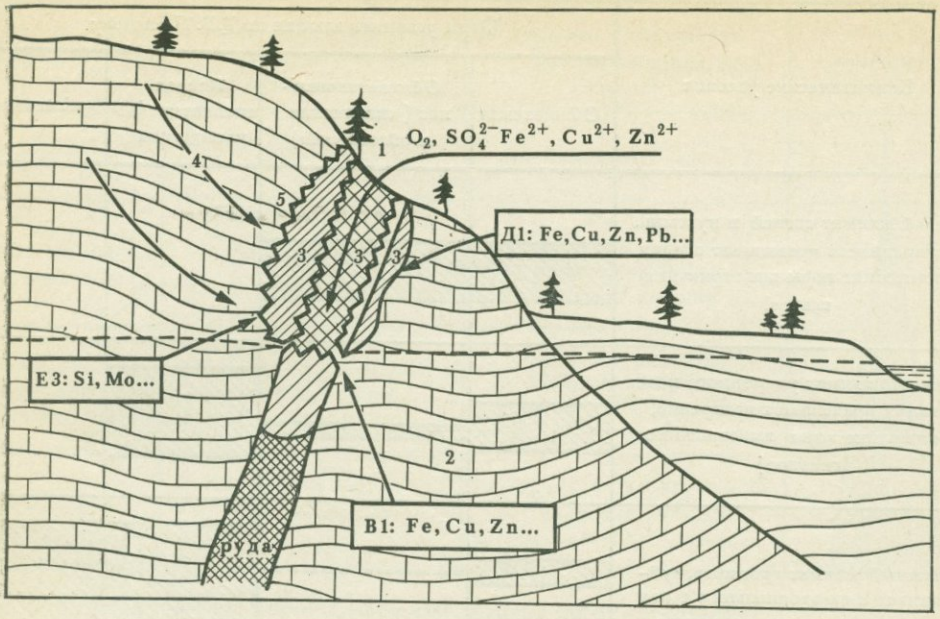



Рис. 76. Концентрации элементов типа *B* 1, *Д* 1 и *E* 3 в зоне окисления сульфидных руд:
*1* — сернокислые растворы, *2* — известняки, *3* — щелочной барьер, *Д*, *4* — слабощелочные воды, *5* — кислый барьер *E*

вия) и континентальных отложений. В сухих степях и пустынях кора выветривания, например, содержит $CaCO_3$ («обломочная обызвествованная кора»), а в континентальных отложениях накапливаются легко растворимые хлориды и сульфаты.

Выветривание протекало уже в докембрии. Многие коры выветривания оказались погребенными под осадочными породами, другие обнажаются на земной поверхности, но находятся в резком несоответствии с современными климатами (тропические коры выветривания в пустынях Австралии и Казахстана и др.). Все эти образования называются *древней корой выветривания*. С нею связаны месторождения богатых железных руд Кривого Рога и КМА, бокситов, силикатного никеля Урала, Новой Каледонии, Марокко и др. (рис. 75), редких земель, каолинов. Последние детально изучены на Урале (В. П. Петров и др.) и Украинском кристаллическом щите (Ю. А. Русько и др.).

Наиболее изучены нижнемезозойские коры выветривания ($T_3$—$J_1$), широко распространенные в СССР. В Кривом Роге следы древнего выветривания прослежены на глубину в несколько километров, это зоны мартитизации магнетита (Я. Н. Белевцев и др.). Одновременно с окислением $Fe^{2+}$ в них происходило выщелачивание $SiO_2$ и обогащение руд железом («богатые руды»).

В основу геохимической классификации коры выветривания нами положены особенности наиболее выветрелого горизонта («центра»), т. е. верхней подпочвенной части элювия. Ниже этого горизонта процессы выветривания затухают и самые нижние го-

ризонты обычно изменены слабо. Например, нижние горизонты латеритной и каолиновой коры часто имеют гидрослюдистый состав.

Мощность горизонтов коры выветривания измеряется метрами. В коре выветривания помимо изученной минералогической зональности существует и геохимическая зональность.

В геохимической систематике коры выветривания выделяются уже известные ряды — окислительный и глеевый, а для нижних горизонтов коры и сероводородный (сульфидный). Классы коры выветривания в общем аналогичны классам почв и илов (см. табл. 20).

Кора выветривания окислительного ряда широко распространена, хорошо изучена и наиболее разнообразна.

*Кора выветривания сернокислого класса* возникает при выветривании пород, богатых дисульфидами (в первую очередь пиритом). Окисление дисульфидов, в котором участвуют тионовые бактерии, приводит к появлению свободной серной кислоты, понижению pH. Начинается «сернокислое выветривание», легкая миграция Cu, Zn, Cd и других металлов. Этот тип коры выветривания лучше всего изучен на сульфидных месторождениях («зона окисления сульфидных месторождений»).

Для зоны окисления характерны различные геохимические барьеры и типы концентрации — *B* 1, *D* 1, *E* 1, *E* 3 и др. (рис. 76).

Сернокислые растворы, просачиваясь из зоны окисления вниз, реагируют с первичными сульфидами. Образуется сероводород:

$$MeS + H_2SO_4 \rightarrow MeSO_4 + H_2S$$

и в нижней части зоны окисления возникает сероводородный барьер, на котором осаждаются металлы, вынесенные из зоны окисления (*B* 1). Образующиеся вторичные богатые сульфидные руды местами представляют главную ценность месторождения. В ряде случаев осаждение происходит и без сероводорода, в результате других процессов, но с обязательным участием сульфидов. Поэтому можно говорить о сульфидном барьере, частным случаем которого является и сероводородный барьер. Большое значение при этом приобретают и различные микрогальванические пары, т. е. электрохимические явления (см. с. 124).

Тип *D* 1 формируется при окислении сульфидных руд в известняках. Образующиеся при этом сернокислые растворы, содержащие Fe, Cu, Zn, Ni, Co и другие металлы, взаимодействуют с вмещающими карбонатными породами и усредняются. В результате повышения pH на щелочном барьере *D* осаждаются гидроокислы и карбонаты металлов, как, например:

$$\underset{\text{раствор}}{ZnSO_4} + \underset{\text{твердая фаза}}{CaCO_3} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{твердая фаза}}{ZnCO_3} + CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Зона окисления в таких местах богата вторичными карбонатами металлов, среди которых особенно выделяются зеленые и синие, карбонаты меди — малахит и азурит. Медноколчеданные и другие медные месторождения в районах аридного климата почти всегда на поверхности представлены зелеными и синими аккумуляциями медных минералов.

На участке окисления сульфидных руд в известняках образуются и концентрации типа *E* 3, так как в известняках возможен ток вод в сторону сульфидных руд. Гидрокарбонатные воды имеют слабощелочную реакцию и могут содержать повышенные количества кремнезема. Последний осаждается при встрече щелочных вод с кислыми, т. е. на кислом барьере *E* 3. В результате происходит окремнение известняков, характерное для многих

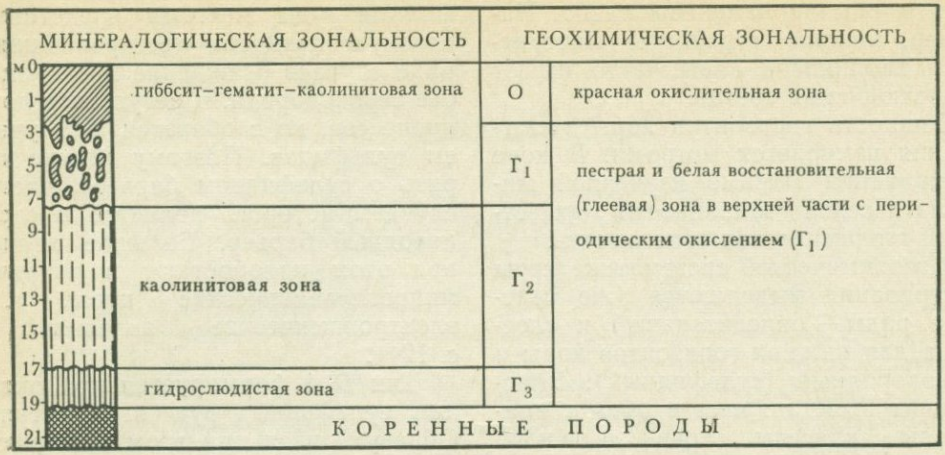



Рис. 77. Профиль коры выветривания во влажных тропиках (по схеме М. А. Глазовской с дополнениями автора)

зон окисления сульфидных руд. В этом случае геохимический барьер работает в обе стороны: в сторону от руд — это щелочной барьер *D*, а в сторону руд — кислый *E*. Такие барьеры называются *двусторонними*. Для них характерны ассоциации, включающие и катионогенные и анионогенные элементы.

Сернокислые коры образуются также при выветривании пиритизированных глин и сланцев, серных руд.

*Кора выветривания кислого класса* образуется в условиях влажного климата и сквозного промачивания. Богатый растительный покров определяет энергичное поступление в кору из почвы углекислого газа, гумусовых кислот и других продуктов разложения растительных остатков. Для нейтрализации кислых продуктов катионов в грунтовом растворе, как правило, не хватает, и реакция вод сохраняется кислой, разложение минералов происходит в кислой среде, что определяет вынос большинства металлов и замещение водородным ионом обменных катионов в поглощающем комплексе. В кислой коре образуются каолинит, галлуазит и другие глинистые минералы. Наиболее энергично кислое выветривание протекает во влажных тропиках (рис. 77).

В нижних горизонтах коры выветривания в результате повышения pH на щелочном барьере концентрируются некоторые элементы, мигрирующие с кислыми растворами из почвы и верхних горизонтов. Нейтральная или даже щелочная среда в нижней части коры обусловлена как принесенными сверху катионами, так и продуктами разложения первичных минералов нижних горизонтов. Особенно наглядны эти явления при выветривании ультраосновных пород. Из верхних горизонтов коры — зоны охр и нонтронитов магний выносится, и там господствует кислая реакция, а в нижних горизонтах — выщелоченных серпентинитах и зоне дезинтеграции он осаждается на щелочном барьере в форме магнезита, доломита и гидромагнезита, керолита, магниевого монтмориллонита и даже брусита — $Mg(OH)_2$ (последний только в зоне

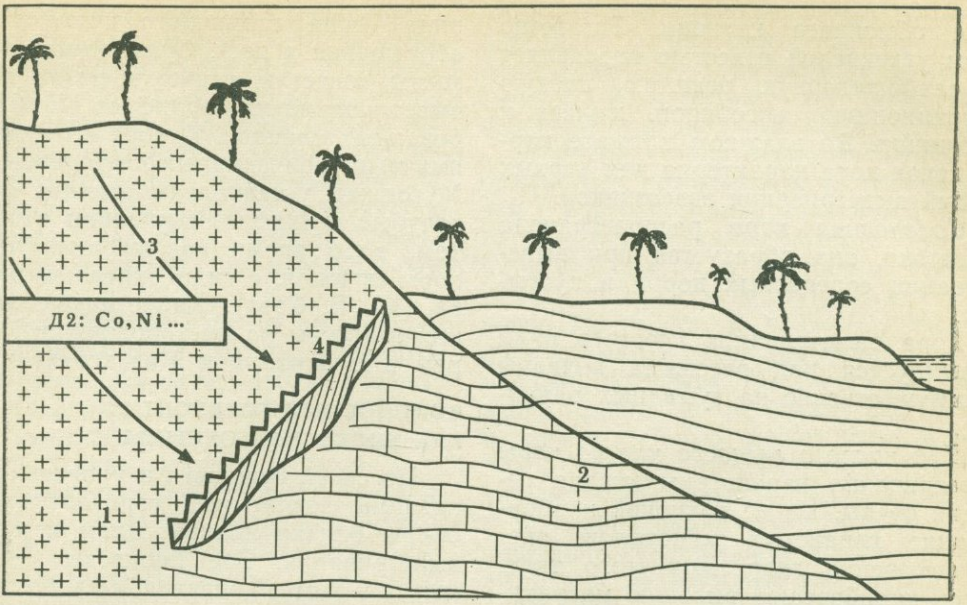



Рис. 78. Концентрация никеля и кобальта типа *Д* 2 в результате боковой миграции:
*1* — ультраосновные породы, *2* — известняки, *3* — кислые воды, содержащие органические комплексы металлов *4* — щелочной барьер

дезинтеграции). В результате приноса магния сверху в нижних горизонтах возникает щелочной барьер концентрации типа *D* 2. Следовательно, кислое выщелачивание, удаляя катионы из верхних горизонтов, приводит к развитию щелочной среды в нижних.

Концентрации типа *D* 2 образуются и на контакте ультраосновных пород с известняками, в результате боковой миграции кислых вод коры выветривания, содержащих никель и кобальт. В карстовых полостях происходит сорбция металлов глинами, т. е. совмещается щелочной и сорбционный барьеры (*D* 2 — *G* 2). Таким путем, вероятно, сформировались, некоторые гипергенные месторождения никеля (рис. 78).

На гранитах во влажных тропиках кора выветривания содержит много каолинита — продукта выветривания полевых шпатов (каолиновая кора). Иной минеральный состав имеет кислая кора выветривания во влажном умеренном поясе. Однако есть и общие черты, присущие всем формам кислой коры: отсутствие легкорастворимых солей и $CaCO_3$, бедность катионами, особенно кальцием, высокая миграционная способность многих элементов, их концентрация на щелочном и сорбционном барьерах в нижних горизонтах (*Д* 2 — *G* 2).

*Карбонатный (кальциевый) класс коры выветривания* широко распространен в районах сухого климата. Процессы выветривания здесь проникают неглубоко, и кора имеет малую мощность. На скальных породах она представлена обломками пород, покрытыми корочкой углекислого кальция. Наиболее подвижный и накапливающийся мигрант — кальций, входящий в состав углекислой извести, а также в поглощающий комплекс в

виде обменного катиона. Богатство коры углекислой известью определяет ее слабощелочную реакцию, низкую миграционную способность железа и алюминия. Во влажном климате карбонатная кора характерна для первых стадий выветривания известняков.

*Соленосная кора* распространена нешироко, она образуется при выветривании соленосных пород в пустынях.

Кора выветривания глеевого ряда формируется под глеевыми почвами преимущественно на гумидных равнинах.

*Для кислого глеевого класса коры выветривания* характерны кислая реакция среды, вынос катионов и образование глинистых минералов, преимущественно гидрослюдистого типа. Здесь приобретают высокую миграционную способность железо и марганец, частично фосфор и некоторые редкие элементы. Кислое глеевое выветривание широко распространено в северной части Русской платформы, на большей части Западно-Сибирской низменности, где кислая глеевая кора представлена подпочвенными сизыми глеевыми горизонтами, обедненными железом и марганцем. В районах многолетней мерзлоты мерзлый горизонт является естественным водоупором, вызывающим заболачивание, поэтому на границе с мерзлой толщей также энергично развивается глеевое выветривание.

*Карбонатная глеевая кора выветривания* развивается в условиях нейтральной и слабощелочной восстановительной среды. Миграция Fe происходит на сравнительно небольшие расстояния и с малой интенсивностью, а Mn мигрирует энергично.

Кора выветривания сульфидного ряда на земной поверхности не образуется, но горизонты с сульфидами местами возникают в нижней части коры выветривания окислительного ряда (зона вторичного сульфидного обогащения и др.). Сульфидные горизонты известны также в низах коры выветривания углеродистых пиритизированных сланцев. В коре выветривания медноколчеданных месторождений Мугоджар установлены нижние сероголубые глинистые горизонты с пиритом, в то время как верхняя часть коры красная, с гидроокислами железа (Ю. Е. Сает). Аналогичные явления известны на месторождении Жайрем в Центральном Казахстане.

## ВОДОНОСНЫЙ ГОРИЗОНТ КАК БИОКОСНАЯ СИСТЕМА

По своей сущности и уровню организации водоносные горизонты биосферы близки почвам, илам и корам выветривания. Это биокосные системы, их химизм связан с деятельностью бактерий. Бактерии широко распространены в грунтовых водах, но обнаружены и в пластовых водах на глубинах нескольких тысяч метров (в том числе в слаботермальных водах, приблизительно до 80°С).

К водоносному горизонту относятся не только породы с движущейся гравитационной водой, но и прилегающие части водоупоров, в которых развиваются явления диффузии и изменения пород. Следовательно, водоносные горизонты дифференцированы по вертикали, т. е. они имеют свой профиль.

Для изверженных и других скальных пород характерно размещение подземных вод в трещинах, зонах разломов (трещинные, жильные и другие воды). О них также можно говорить как о биокосных системах, аналогичных водоносным горизонтам, и об изменении вмещающих пород.

Следует различать также *«былые водоносные горизонты»* — участки литосферы, ныне лишенные подземных вод, но содержавшие их в прошлом. Во многих породах следы таких гори-

зонтов обнаруживаются в виде линейно вытянутых зон с оглеением, огипсованием, окремнением и т. д. *За геологическую историю осадочная толща сильно переработана подземными водами.* Изучение былых водоносных горизонтов позволяет восстановить химический состав и другие особенности подземных вод, т. е. решить задачи палеогидрогеологии и палеогидрогеохимии.

К водоносным горизонтам приурочены рудные тела многих месторождений полезных ископаемых, которые образовались на геохимических барьерах (медистые песчаники, урановосные песчаники, серные руды и др.).

Изменение горных пород под влиянием подземных вод называется *катагенезом, эпигенезом, гидрогенезом.* Эти явления приурочены к водоносным горизонтам и их контакту с водоупорными породами. Центральные части водоупорных горизонтов могут быть сравнительно слабо изменены, т. е. в осадочной толще наряду с сильно измененными породами имеются «запечатанные» неизмененные или слабо измененные породы.

Геохимия подземных вод — *гидрогеохимия* зародилась в 30-х годах в значительной степени под влиянием трудов Вернадского. Термин «гидрогеохимия» был предложен в 1938 г. гидрогеологами [1]. В становлении гидрогеохимии большую роль сыграла и гидрогеология, поэтому гидрогеохимия — наука «гибридная», возникшая на стыке двух наук на основе синтеза различных идей и методов. Гидрогеохимические исследования в СССР получили широкое развитие с начала 50-х годов.

**Вертикальная гидрогеохимическая зональность.** С углублением в толщу литосферы происходит закономерное изменение химического состава подземных вод. По характеру гидродинамики Н. К. Игнатович установил три основные вертикальные зоны.

Верхняя — *зона интенсивного водообмена,* где подземный сток тесно связан с поверхностным, подземные воды дренируются реками, движутся сравнительно быстро, и водообмен осуществляется за десятки, сотни, тысячи и сотни тысяч лет. В районах с влажным климатом воды маломинерализованные (пресные). Мощность верхней зоны обычно не превышает 500 м, но в горных районах может быть и более 1 000 м. В геологическом смысле это «молодые воды», образующиеся за счет инфильтрации атмосферных осадков, часто содержащие растворенный кислород. В засушливых районах в депрессиях рельефа возможна испарительная концентрация вод вплоть до рассолов (например, в солончаках). Воды верхней зоны — основной источник питьевого и технического водоснабжения.

Глубже залегает *зона замедленного водообмена,* где водообмен осуществляется за сотни тысяч и миллионы лет. Воды второй зоны более минерализованные, часто нагретые. Они длительное время соприкасаются с горными породами и выщелачивают из них растворимые компоненты. Воды не содержат свободного кислорода, характеризуются восстановительными условиями, обогащены метаном, углекислым газом, местами сероводородом. Они широко используются в бальнеологии («минеральные воды») и частично как источник промышленного сырья.

Самая глубокая зона — *зона весьма замедленного водообмена,* где водообмен осуществляется в масштабе целых геологических периодов, т. е. за многие миллионы и десятки миллионов лет. Часто это глубокие (местами

[1] Гидрогеохимия изучает все подземные воды земной коры, в том числе и не входящие в биосферу.

глубже 3 км) горячие воды артезианских бассейнов, древние, сильноминерализованные (вплоть до рассолов) с восстановительной средой. Частично они не принадлежат к современной биосфере, но относятся к области былых биосфер (см. с. 245). Эти воды служат источником иода, брома, различных солей и прочего сырья для промышленности.

В некоторых артезианских бассейнах вертикальная гидрогеохимическая зональность носит иной характер. Например, пресные воды залегают глубже соленых. Однако во всех случаях состав подземных вод тесно связан с их динамикой.

О причинах вертикальной зональности нет единого мнения. Особенно много дискуссий вызывает происхождение глубинных хлоридных рассолов нижней зоны. Существует точка зрения об их эндогенной природе (В. Ф. Дерпгольц, П. Н. Капченко). Однако большинство авторов связывает накопление хлора с процессами, протекающими в осадочной оболочке. По И. К. Зайцеву, наиболее минерализованные рассолы встречаются в районах распространения соленосных отложений, например на Русской и Сибирской платформах.

Существуют также мнения о большой роли древних седиментационных вод в генезисе глубинных хлоридных вод (А. Н. Бунеев, А. М. Овчинников и др.), о роли подземного испарения (М. Е. Альтовский), гравитационной дифференциации ионов (К. В. Филатов), самодиффузии (Д. С. Соколов, О. Я. Самойлов), процессов разложения молекул воды в ходе ее взаимодействия с горными породами (С. Л. Шварцев). Анализ гидрогеологии Азии и Африки привел Н. А. Маринова к выводу, что вертикальная гидрогеохимическая зональность является планетарной закономерностью. Она характерна не только для артезианских бассейнов платформ, но и для трещинных вод щитов, складчатых областей, в которых на глубине также обнаружены хлоридные рассолы (например, при бурении сверхглубокой скважины на Кольском полуострове).

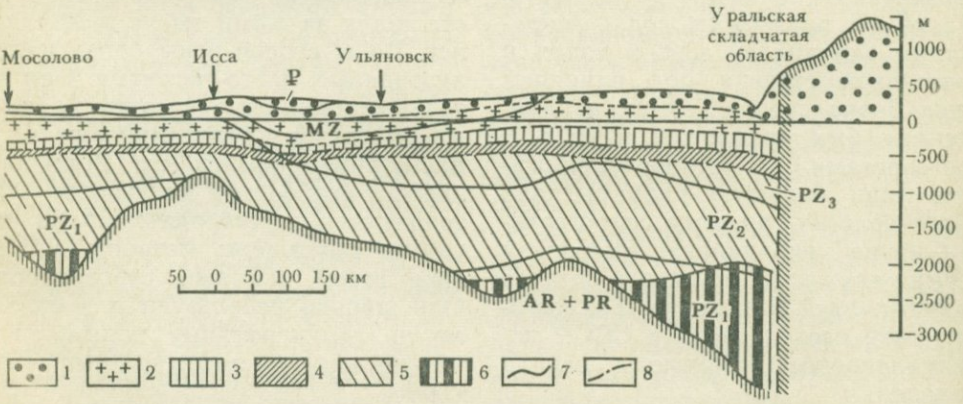



Рис. 79. Схематический разрез через Волго-Камский артезианский бассейн (по В. Н. Архангельскому, 1958):

*1* — зона с минерализацией воды до 1 г/л (интенсивного водообмена — *А*), *2* — зона с минерализацией воды до 10 г/л (замедленного водообмена — *Б*?), *3* — зона с минерализацией воды до 50 г/л (замедленного водообмена — *В*?), *4—6* — зона весьма замедленного водообмена — $Г_{1-3}$ (*4* — с минерализацией воды до 100 г/л, *5* — с минерализацией воды до 270 г/л, *6* — с минерализацией воды более 270 г/л), *7* — стратиграфические границы, *8* — граница гидрохимических зон

Гидрогеохимическим зонам соответствуют определенные изменения во вмещающих породах, т. е. гидрогеохимической зональности соответствует литологическая зональность, поэтому вернее говорить о *геохимической эпигенетической зональности вод и пород* в водоносных горизонтах или же артезианских бассейнах и гидрогеологических массивах в целом (рис. 79).

**Геохимическая систематика водоносных горизонтов.** В основу классификации подземных вод по химическому составу положены газовый состав вод (А. М. Овчинников), ионный состав (О. А. Алекин, Е. В. Посохов и др.), минерализация.

В геохимическом отношении, т. е. с точки зрения способности вод быть средой миграции, важнейшее значение имеют окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия (А. И. Перельман). Роль ионного состава и минерализации также значительна, но эти показатели должны учитываться после выделения крупных таксонов вод на основе главных параметров. Автор выделяет три основные геохимические обстановки в водоносных горизонтах — окислительную (кислородную), глеевую и сероводородную.

В водоносном горизонте по вертикали нередко наблюдаются различные условия, окислительно-восстановительная зональность. В примыкающих частях водоупоров, например, где происходит застаивание капиллярной воды, обстановка часто более восстановительная, чем в средней части горизонта, сложенной водопроницаемыми породами. Поэтому при классификации водоносных горизонтов необходимо использовать принцип централизации, считая центром ту часть горизонта, в которой наиболее энергично работают микроорганизмы, определяющие своеобразие данной биокосной системы в целом. По простиранию и падению геохимические условия также меняются и нередко в одном и том же горизонте на приподнятом крыле артезианского бассейна воды кислородные, а в удалении от области питания — сероводородные или глеевые. Следовательно, объектом классификации являются участки водоносных горизонтов с определенными геохимическими условиями. В этом смысле термин «водоносный горизонт» используется в дальнейшем изложении.

## ВОДОНОСНЫЕ ГОРИЗОНТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РЯДА

Водоносные горизонты окислительного ряда имеют обычно желтый или рыжий цвет, обусловленный пленками гидроокислов железа, покрывающими частицы пород. Кислородный состав вод определяет возможность существования аэробных бактерий, энергично окисляющих органические вещества.

В складчатых областях, в районах развития изверженных пород и горного рельефа кислород по трещинам проникает на многие сотни и даже тысячи метров (А. И. Германов, Б. А. Бедер, Я. Б. Смирнов). На заболоченных равнинах Севера кислород отсутствует и в грунтовых водах. Кислородные воды и окислительные процессы могут проникать глубже зоны восстановительных процессов. Так, на приподнятых крыльях артезианских бассейнов кислородные воды из области инфильтрации могут глубоко проникнуть в водоносные горизонты, содержащие восстановители (углистое и битумное органическое вещество, пирит и другие сульфиды, сидерит и т. д.). В таком горизонте развиваются окислительные процессы, серая окраска пород в связи с лимонитизацией сменяется желтой, бурой, красной. *Зона пластового окисления* в форме языка вдается в сероцветные

породы иногда на десятки километров. Процессы пластового окисления имеют большое практическое значение, так как с ними связано рудообразование.

По гипотезе И. Ф. Вовка, кислород в глубоких водоносных горизонтах зоны замедленного и весьма замедленного водообмена может возникать в результате радиолиза воды. Если во вмещающих породах нет восстановителей, то кислород будет накапливаться и тем интенсивнее, чем выше радиоактивность пород.

Водоносные горизонты с окислительной средой расчленяются на сернокислые, кислые и другие классы.

**Водоносные горизонты сернокислого класса.** Они установлены в черных и серых пиритизированных песчаниках и алевролитах, которые, взаимодействуя с кислородными водами, окисляются и светлеют: на месте кристаллов пирита образуются бурые пятна гидроокислов железа. Такие окисленные породы приобретают характерную пеструю зеленовато-ржавую окраску. Окисление может захватить и глинистые породы, которые также изменяют свою серую восстановительную окраску на пеструю. Данный процесс энергично развивается при тектонических поднятиях, когда оживляется деятельность подземных вод и поверхностные кислородные воды проникают в глубь земной коры. Образующаяся серная кислота легко нейтрализуется как за счет катионного обмена с породами, так и за счет взаимодействия с карбонатными и другими активными минералами пород. Поэтому сернокислый процесс, как правило, развит локально, только вокруг зерен пирита. В целом для водоносного горизонта характерно нейтральное окисление.

И. Ф. Вовк предполагает, что сернокислый процесс возможен и в глубоких водоносных горизонтах зоны затрудненного водообмена за счет окисления сульфидов продуктами радиолиза воды (главным образом кислородом). Образующаяся серная кислота выщелачивает из пород многие металлы. Этим он объясняет повышенную сульфатность некоторых глубинных пластовых вод, понижение в них pH, накопление меди и других металлов. Естественно, что эти процессы характерны для участков с повышенной радиоактивностью пород.

**Водоносные горизонты кислого класса.** В зоне активного водообмена кислые процессы могут развиваться до глубин 100 м и более. Общая направленность изменения пород та же, что и в почвах и коре выветривания: вынос катионов, гидратация, образование гидроокислов железа (лимонитизация).

**Водоносные горизонты нейтрального карбонатного (кальциевого) класса.** Образование таких зон связано с миграцией кислородных, преимущественно гидрокарбонатно-кальциевых вод невысокой минерализации. В подобных водах кроме Ca легко мигрируют Sr, U, Mg, Na, S (в форме $SO_4^{2-}$). Алюминий, железо, гумусовые вещества обладают низкой миграционной способностью. Ведущими ионами являются кальций (реже магний) и гидрокарбонат-ион ($HCO_3^-$).

Нейтральный карбонатный процесс характерен для грунтовых вод умеренно-сухого климата (лесостепного и степного). Он распространен также во многих толщах известняков и изверженных пород в условиях расчлененного рельефа и активного водообмена.

Карбонатный процесс в растворимых породах приводит к развитию карста. В СССР карст встречается как в северных районах (Тиман и др.), так и в южных, в породах различного возраста — от докембрийского до чет-

вертичного. Наблюдается тесная связь его с климатом и тектоникой. Наиболее интенсивно карст развивается в районах влажного умеренного и теплого климата и значительно слабее в полярных районах, сухих степях и пустынях. Тектонические поднятия обусловливают проникновение выщелачивания на глубину, образование нескольких «этажей» карста. Опускание приводит к затуханию карста. В тектонических структурах разного типа карст развивается неодинаково: на платформах преобладает эрозионный карст, а в геосинклинальных областях — карст, связанный с разломами и зонами тектонической трещиноватости.

В результате растворения кальцита в карстовых полостях образуется глинистый нерастворимый остаток, нередко имеющий красную окраску.

Эпигенетическая карбонатизация песчаных, гравийных и прочих проницаемых пород — следы нейтрального карбонатного процесса в горизонтах пластовых вод. Они часто встречаются в осадочных толщах.

В прошлые геологические эпохи карбонатный процесс был распространен широко. О его проявлении свидетельствуют древние карсты, развитые во многих районах СССР и приуроченные к отложениям различного возраста. Признаками карбонатного процесса являются также красные глины в известняках, вторичная аккумуляция углекислой извести в виде известковых конкреций, известковых туфов, прожилков вторичного кальцита. Признаками, исключающими карбонатный процесс, служат интенсивные миграции гумусовой органики, железа и алюминия.

Так как гидрокарбонатно-кальциевые воды благоприятны для миграции U, Mo и F, то в водоносных горизонтах данного класса вокруг рудных месторождений образуются значительные водные ореолы рассеяния указанных элементов. Создаются благоприятные условия для гидрогеохимических поисков.

**Водоносные горизонты соленосного (хлоридно-сульфатного) класса.** В соленосных горизонтах интенсивно мигрируют Cl, S в форме сульфатиона, Na, B, Sr, местами также U, I; Fe, Cu, Al, Ti имеют низкую миграционную способность.

Данный класс водоносных горизонтов приурочен к ископаемым солям и положительным формам рельефа, для которых характерны активный водообмен и отсутствие застойных бескислородных вод. Грунтовые и поверхностные воды, формирующиеся в толще соленосных пород, представляют собой рассолы, содержащие сотни граммов солей в литре. Поэтому выходы источников, а также небольшие ручьи здесь отмечены отложениями солей.

В результате выноса солей в породах развивается *соляной карст,* рельеф приобретает чрезвычайно резкие формы: образуются узкие гребни, пики, соляные ножи, грибы, воронки и т. д. Соляной карст известен в соленосных толщах Средней Азии.

Разновидностью хлоридно-сульфатного процесса является *раздоломичивание* гипсово-доломитовых толщ. Сульфатно-кальциевые воды, дренирующие такие породы, взаимодействуют с доломитом:

$$CaSO_4 + MgCO_3 \cdot CaCO_3 = 2CaCO_3 + MgSO_4$$

В результате доломит разрушается, образуется вторичный кальцит и в водах появляется сульфат магния.

Раздоломичивание изучено В. Б. Татарским и другими исследователями в Средней Азии. Признаками этого процесса служат вторичный кальцит, кавернозность известняков, возникающая за счет выноса гипса и уничтожения доломита, обохренность известняков, обязанная окислению пирита.

Примером хлоридно-сульфатного процесса служит также рассоление соленосных глин, контактирующих с водоносным горизонтом.

**Водоносные горизонты содового класса.** Содовый процесс обусловлен щелочными гидрокарбонатно-натриевыми (содовыми) водами, общая минерализация которых обычно колеблется от 0,5 до 5 г/л, а pH повышается до 9—11.

Важную роль в образовании содовых вод играет выветривание натриевых полевых шпатов и других силикатов — альбита, нефелина и т. д. Это распространенный природный процесс, характерный как для массивов изверженных пород, так и для водоносных горизонтов. Наиболее энергично содообразование протекает в молодых вулканических породах (базальтах, туфах и др.), которые легко выветриваются.

В почвах и осадочных породах содовые воды могут возникать за счет обменных (по К. К. Гедройцу) реакций (Г — глина):

$$\underset{\text{твердая фаза}}{\text{Г}=2\text{Na}^+}+\underset{\text{раствор}}{\text{Ca}^{2+}}+2\text{HCO}_3^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{твердая фаза}}{\text{Г}=\text{Ca}^{2+}}+\underset{\text{раствор}}{2\text{Na}^+}+2\text{HCO}_3^-$$

$$\underset{\text{твердая фаза}}{\text{Г}-\text{Na}^+}+\underset{\text{раствор}}{\text{H}^+}+\text{HCO}_3^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{твердая фаза}}{\text{Г}-\text{H}^+}+\underset{\text{раствор}}{\text{Na}^+}+\text{HCO}_3^-$$

Сода возникает в породах, содержащих в поглощающем комплексе натрий (морской тип поглощающего комплекса). Поэтому в районах развития солонцов, районах энергичного рассоления грунтовые воды часто имеют содовый состав. Так, по Е. В. Посохову, в Прикаспийской низменности рассоление привело к образованию линз содовых вод в понижениях рельефа.

Образование соды возможно и за счет взаимодействия сульфатно-натриевых вод с карбонатами кальция по реакции Е. Гильгарда:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{CaCO}_3 \rightleftarrows \text{Na}_2\text{CO}_3+\text{CaSO}_4$$

В обычных условиях реакция идет справа налево, для ее реализации необходим постоянный отток вод (просачивание сульфатно-натриевых вод через известняки и т. д.). Реакции благоприятствует высокое содержание $CO_2$ в водах, повышающее растворимость $CaCO_3$.

Эксперименты С. А. Дурова показали, что содовый состав воды могут приобрести в результате избирательной адсорбции коллоидами ионов $Ca^{2+}$ и $SO_4^{2-}$ (энергия поглощения $Ca^{2+}$ значительно выше, чем $Na^+$). Не исключено, что подобным образом местами гидрокарбонатно-кальциевые воды превращаются в натриевые.

Следовательно, образование содовых вод обусловлено различными причинами. Наибольшее значение имеют выветривание натриевых силикатов и обменные реакции.

Образованию содовых вод препятствует гипс, который реагирует с содой по обратной реакции Е. Гильгарда (см. выше). В результате содовые воды превращаются в сульфатно-натриевые. Поэтому в районах развития гипсоносных толщ содовый процесс не развивается. Однако, если в породах содержится небольшое количество гипса, на взаимодействие с ним расходуется лишь часть соды, и содовый процесс развивается. В этом случае гипс будет вследствие реакции взаимодействия с содой замещен кальцитом.

В щелочных водах легко растворяются и мигрируют кремнезем, гумус (гуматы натрия образуют коллоидные растворы), молибден. Многие элементы, соединения которых труднорастворимы в нейтральной и слабощелочной среде, в содовых водах обладают высокой миграционной способностью, так

как в щелочных условиях возникают растворимые комплексы. Так, по Х. Дегенхардту, цирконий входит в состав растворимого комплексного аниона $[ZrO(CO_3)_2]^{2-}$. Аналогичные комплексы образуют U, Ag, Sc, Cu, Be, Y и иттриевая группа редких земель.

Следовательно, содовые воды могут извлекать из пород целые группы элементов и переоткладывать их на кислых барьерах. Примером может служить окремнение стволов деревьев в аллювиальных отложениях некоторых аридных районов. Обломки древесины здесь, вероятно, длительное время омывались щелочными водами, обогащенными кремнеземом. Микробиологическое разложение захороненной древесины приводило к выделению $CO_2$. Поэтому на участке гниения дерева вода подкислялась, возникал локальный кислый барьер *E*, на котором и осаждался $SiO_2$, постепенно метасоматически клеточка за клеточкой замещавший древесину. Подобные процессы могли протекать не только в речной долине и грунтовых водах, но и в глубоких пластовых водах, через длительный промежуток времени после захоронения древесины и прогибания песчаных пластов. Окремнелые стволы деревьев относятся к типу *E* 4, возможно *E* 8 (не исключается также *E* 3 и *E* 7).

В щелочных содовых водах могут легко мигрировать в анионной форме $Al(AlO_2^-$ и др.) и хром ($CrO_4^{2-}$). При понижении pH даже в пределах щелочного плеча (сильнощелочные — слабощелочные) возможно осаждение этих металлов совместно с кремнеземом и образование волконскоита (хромового монтмориллонита). Волконскоит может синтезироваться на участках локального понижения pH, например в местах энергичного разложения органических веществ (битумов, древесины и т. д.). Известны псевдоморфозы волконскоита по древесине. При подкислении среды, вероятно, хром восстанавливается: $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$, т. е. для хрома барьер также восстановительный.

На кислом барьере из содовых вод также, вероятно, осаждаются алюмосиликаты типа палыгорскита, аттапульгита, хризоколлы (*E* 4, но возможно и *E* 8). С этими же процессами связана альбитизация пород. Понижение pH может быть обусловлено взаимодействием соды с гипсом, чем и объясняется частый парагенезис палыгорскита и гипса. Барьер относится к кислому типу, так как для него характерно понижение pH от сильнощелочного к нейтральному или слабощелочному. Из сильнощелочных растворов возможно выпадение брусита $Mg(OH)_2$ (*E* 4, *E* 8).

В окремнелых горизонтах, нередко приобретающих характер окремнелых конкреций, в участках вторичного накопления гумуса концентрируется ряд химических элементов, подвижных в содовой среде (V, Mo, иттриевая группа редких земель, Ag, Cu и т. д.).

## ВОДОНОСНЫЕ ГОРИЗОНТЫ ГЛЕЕВОГО РЯДА

Бескислородные или малокислородные воды, обусловливающие оглеение горных пород и почв, автор предложил называть *глеевыми водами*. В них часто повышено содержание двухвалентного железа, метана, гумусовых веществ, фосфора, марганца, меди и других элементов.

Глеевые грунтовые воды широко распространены на равнинах с влажным климатом (тундра, тайга, влажные тропики и др.). Менее распространены они в аридных районах. В глубоких пластовых и трещинных водах глеевая среда встречается также очень часто. Так, в Днепровском артезианском бассейне, в песках полтав-

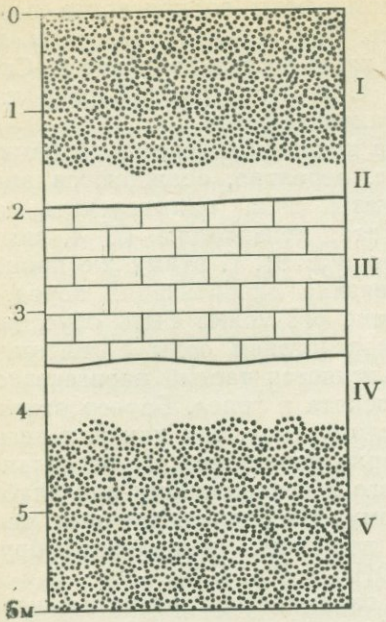



Рис. 80. Былой водоносный горизонт в верхнемеловых красноцветах долины р. Сох (Южная Фергана):

*I, II, IV, V* — водоупорные породы (*I* и *V* — красный алевролит, *II* и *IV* — оглеенный алевролит), *III* — водопроницаемые породы — трещиноватый известняк

ского яруса подземные воды содержат до 28 мг/л Fe. В глеевых водах Западно-Сибирского артезианского бассейна содержание Fe часто составляет 20—30 мг/л, а местами даже 100 мг/л (Н. М. Рассказов). Глубинные воды гидрогеологических массивов, разгружающиеся по разломам, также нередко относятся к глеевому ряду.

По минерализации и ионному составу глеевые воды могут быть пресными гидрокарбонатными, хлоридными рассолами, содовыми и т. д.

Глеевые процессы широко распространены в осадочных породах. Наиболее отчетливо они выражены в красноцветной формации, так как при оглеении происходит резкое изменение окраски красноцветов: на общем красном фоне появляются пятна красно-зеленой и полосы однородной сизовато-зеленой, светло-серой или белесой окраски. Обычно это песчаники, гравелиты, конгломераты, иногда известняки. Мощность полос колеблется от десятков сантиметров до нескольких метров. Зеленые, сизые, белесые полосы являются следами былых водоносных горизонтов с глеевыми водами. Естественно, что водоносными горизонтами являлись пески, гравелиты и другие водопроницаемые породы, а водоупорами — глины и алевролиты. В песках, гравелитах и других водовмещающих породах железо восстанавливалось до двухвалентного и выносилось в форме $Fe(HCO_3)_2$. В результате содержание железа понижалось, «железистая рубашка» снималась с частиц породы. Местами преобладали процессы синтеза алюмоферросиликатов, в таком случае вынос железа был небольшим.

Водоупорные породы, примыкающие к водоносному слою, частично промачивались за счет капиллярного впитывания. В них также развивалось оглеение, железо восстанавливалось, мигрировало диффузионным путем в водоносный слой песка, осаждалось там или же выносилось за пределы водоносного горизонта. Поэтому глины и другие водоупорные породы на границе с водоносными породами также подвергались оглеению, приобретали сизую, сиреневую или зеленую окраску, которая постепенно языками через промежуточную пеструю зону переходила в неизмененные красные глины и алевролиты (рис. 80).

*Пятнистые оглеенные зоны в осадочных породах обязаны деятельности былых подземных вод, они являются результатом эпигенетического оглеения.* Местами оглеение было столь интенсивным, а число водоносных горизонтов столь велико, что породы красноцветной формации чрез-

вычайно сильно изменились: почти все «пленочное» железо перераспределилось. Лишь средние части алевролитовых и глинистых горизонтов сохранили свою первоначальную окраску. Породы в таких районах приобрели пеструю окраску, создающую впечатление хаоса красных, белых, охристо-ржавых полос и пятен. И только внимательное исследование позволяет установить строгую закономерность в распределении окраски: чередование в разрезе былых водоносных и водоупорных горизонтов. Подобные породы нередко называются пестроцветными. Следовательно, некоторые пестроцветы образовались из красноцветов в результате их переработки подземными водами.

Эпигенетическое оглеение широко распространено в пермских красноцветах Приуралья и Поволжья, меловых и палеогеновых красноцветах Средней Азии. Источником восстановительной среды в них, вероятно, служило органическое вещество, небольшие количества которого в виде растительного детрита, стволов деревьев и прочих органических остатков захороняются в красноцветах. Однако оглеение возможно и в красноцветах, практически не содержащих органических веществ. В этом случае их источником могли быть углеводородные газы, мигрирующие снизу из нефтяных и газовых залежей. Нефтегазоносность таких районов развития красноцветов, как Приуралье, Средняя Азия, общеизвестна. Доказано также, что от нефтяных и газовых залежей поток углеводородов поднимается на сотни метров по вертикали. И, наконец, хорошо известно, что углеводородные газы, растворенные в подземной воде, служат пищей для микроорганизмов.

В глеевом ряду устанавливаются те же классы водоносных горизонтов, что и в окислительном: сильнокислые, кислые, карбонатные, хлоридно-сульфатные (соленосные) и содовые.

**Водоносные горизонты сильнокислого глеевого класса.** Они характерны для глубоких частей артезианских бассейнов, где развиты кислые хлоркальциевые глеевые рассолы (pH до 2). В этих водах часто повышено содержание рудных элементов. Предполагается, что такие воды могли участвовать в эндогенном рудообразовании (Д. И. Павлов).

**Водоносные горизонты кислого глеевого класса.** Кислое (бескарбонатное) оглеение развивается в горных породах, в которых разложение органических веществ обогащает воды $CO_2$ и органическими кислотами. Реакция вод — pH — может понизиться до 4. Возможны слабокислые и даже нейтральные условия. Кислое оглеение весьма характерно для нефтегазоносных областей. Особенно энергична деятельность бактерий на водонефтяном контакте, где они, окисляя органическое вещество нефти, продуцируют $CO_2$ и органические кислоты[1]. В результате pH вод понижается и карбонаты водовмещающих пород растворяются по известной схеме (кислый глеевый класс):

$$\underset{\text{твердая фаза}}{CaCO_3} + H_2O + CO_2 \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{Ca(HCO_3)_2}$$

В породах развиваются карстовые явления.

Гидрокарбонатные растворы, содержащие повышенное количество $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{2+}$ и $Mn^{2+}$, мигрируют в сторону от водонефтяного контакта, где в водоносных горизонтах микробиологическая деятельность развивается слабее и pH выше. В результате на щелочном геохимическом барьере осаждаются эпигенетические карбона-

[1] Местами образуется $H_2S$, и водоносные горизонты относятся к III-сульфидному ряду.

ты, цементирующие пласт. Они были описаны на нефтяных месторождениях Среднего Поволжья, Кубани, Средней Азии (*D* 6).

А. А. Разин и З. Я. Сердюк установили широкое распространение эпигенетической каолинизации и карбонатизации в нефтегазоносных бассейнах Сибири. На глубине около 2 500 м полевые шпаты, слюды, хлориты превращены в каолинит, развиваются и вторичные карбонаты. Эпигенетические изменения носят игольчатый характер, часто приурочены к зонам разломов, поэтому не исключается и глубинный источник $CO_2$. Изменения происходили в глеевых условиях, так как среди вторичных карбонатов присутствует не только кальцит, но и сидерит, анкерит (железо мигрировало). Каолинизация возможна только в кислой среде, а осаждение карбонатов — в нейтральной и щелочной. Это однозначно решает вопрос о последовательности процессов — сперва кислая глеевая каолинизация, потом — окарбоначивание каолинизированных горизонтов (*D* 6).

Р. В. Королева и В. А. Лебедев описали подобную кислотно-щелочную зональность в водоносных горизонтах триасовых песчаников Лено-Вилюйской нефтеносной области на глубине 2,5—3,5 км:

| *Зона* | *Состав цементов* |
|---|---|
| Выщелоченная (кислая) | Каолинит с примесью хлорита |
| Отложения вторичных минералов (щелочная среда) | Карбонаты, кварц, альбит, цеолиты, монтмориллонит, хлорит |
| Неизмененных пород | Монтмориллонит, хлорит, гидрослюды, смешанно-слойные минералы, каолинит |

Эпигенетическая глеевая каолинизация в нефтеносных породах известна в СССР также в Предкавказье, Волго-Уральской области, Прибалханском районе, во многих районах США, Северной Африки. С этим процессом связано формирование коллекторов для нефти и газа: при каолинизации пористость песчаников увеличивается. В карбонатных породах коллекторы образуются за счет карстовых процессов. Вторичные карбонаты откладываются по периферии коллекторов (*D* 6, *D* 7), т. е. и здесь имеет место щелочно-кислотная зональность.

Кислая глеевая каолинизация характерна для пород юрской угленосной формации Средней Азии и Забайкалья. Парагенезис бурых углей и каолинов установлен еще в прошлом столетии и ныне обоснован колоссальным фактическим материалом по многим угольным бассейнам. В. И. Копорулин изучил эпигенетическую каолинизацию в песчано-гравийных породах юрской угленосной толщи Иркутского бассейна. Под влиянием подземных вод здесь в песках каолинизировались биотит, гидробиотит и частично полевой шпат.

Глубинные восходящие глеевые воды, поднимаясь по разлому в месте контакта с кислородными водами, встречают кислородный барьер, на котором осаждаются Fe и Mn (тип *A* 6, рис. 81). В результате в этих разломах развивается ожелезнение (покраснение). Ожелезнение в зонах разломов может быть обусловлено также гематитизацией и окислением пирита, в том числе колчеданных руд («железные шляпы»), поэтому важно отличать «ложные железные шляпы» типа *A* 6 от истинных.

**Водоносные горизонты карбонатного глеевого класса.** Карбонатное оглеение развивается в породах, содержащих кальцит или доломит. Реакция вод здесь нейтральная или слабощелочная, реже слабокислая. В таких водах происходит вынос или перераспределение $CaCO_3$. Интенсивность выноса и аккумуляции железа при

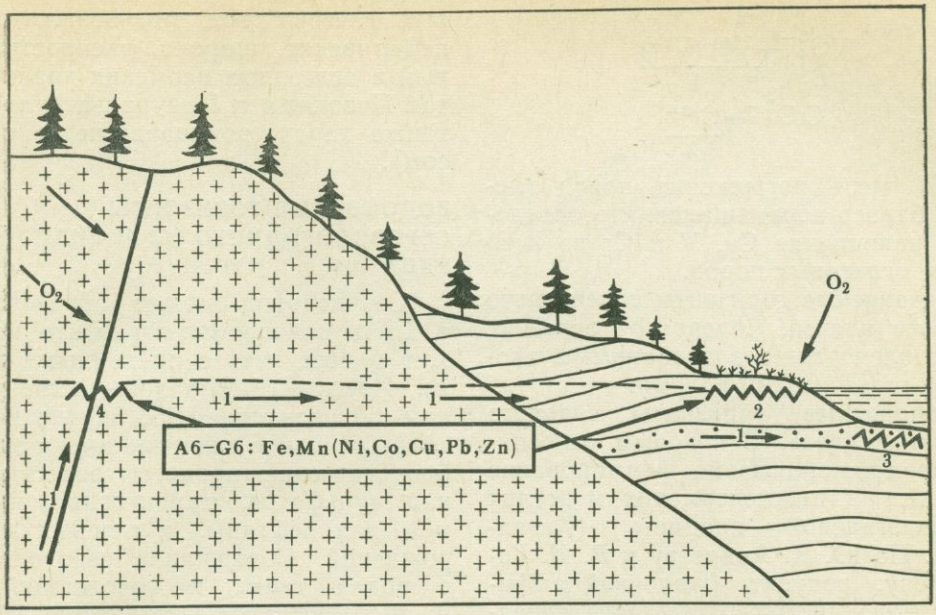



Рис. 81. Концентрации рудных элементов типа *A* 6 — *G* 6 на кислородном барьере:
*1* — кислые и нейтральные глеевые воды, *2* — аккумуляция в болоте, *3* — аккумуляция на дне озера, *4* — ожелезнение в зоне разлома

карбонатном оглеении ниже, чем при бескарбонатном. Сравнительно легко мигрирует марганец. Это связано с различными величинами pH осаждения их гидроокислов из разбавленных растворов: 5,5 для $Fe^{2+}$ и 9,0 для Mn. Поэтому возможна глеевая среда, в которой железо малоподвижно (осаждается в форме сидерита или гидрата закиси — минерала феррогидрита). В таких условиях на кислородном барьере концентрируются преимущественно гидроокислы Mn, содержащие примесь железа, или во всяком случае роль марганца резко возрастает (*A* 7). Марганцевые аккумуляции класса *A* 7 часто встречаются в трещиноватых карбонатных породах, песчаниках и гравелитах современных и былых водоносных горизонтов.

Нейтральные и щелочные глеевые воды характерны для болотных вод лесостепи и черноземных степей, для глубоких горизонтов трещинных вод в изверженных породах, для водоносных горизонтов в красноцветах. По Е. Н. Борисенко, в верхнепермских красноцветах Приуралья зеленые оглеенные горизонты содержат больше Cu, V, Cr, чем неоглеенные (красноцветные). По ее представлениям, кислородные подземные воды пермских красноцветов выщелачивали эти металлы из вмещающих пород. При погружении отложений в ходе тектонических опусканий подземные воды теряли кислород. В результате на границе кислородной и бескислородной обстановок в водоносном горизонте возникал глеевый геохимический барьер, на котором осаждались Cu, V, Cr (аномалии *C* 4, частично *C* 8):

$$Cu^{2+} \rightarrow \underline{Cu^{+}}$$
$$\downarrow$$

$$VO_4^{3-} \rightarrow \underset{\downarrow}{V^{4+}\,(V^{3+})}$$

$$CrO_4^{2-} \rightarrow \underset{\downarrow}{Cr^{3+}}$$

По мере погружения пород глеевый барьер перемещался, что определяло накопление Cu, V и Cr во всей толще оглеенных пород.

**Водоносные горизонты соленосного глеевого класса.** Соленосное оглеение обусловлено минерализованными хлоридно-сульфатными водами.

**Водоносные горизонты содового глеевого класса.** С содовым оглеением, возможно, связано формирование родусита в нижнепермских мергелях Джезказганской впадины (Казахстан). По Ю. К. Андрееву и В. Н. Годовикову, родусит (щелочной амфибол с волокнистой структурой) нередко находится в пустотах выщелачивания, в которых раньше располагался гипс. Местами псевдоморфозы по гипсу представлены агрегатами зерен карбоната и родусита. В полостях выщелачивания встречаются и новообразования альбита. Родуситовая минерализация выполняет небольшие жилы и прожилки или же образует вкрапленники. Для жил характерна опализация, образование родусита происходило синтектонично. Тектонические движения, имевшие место после отложения пермских пород, вероятно, оживили деятельность подземных вод. Двигаясь по песчаным водоносным горизонтам, воды приобретали содовый состав. Встречая на пути движения вкрапленники гипса, содовые воды нейтрализовались, pH их понижался, они становились менее щелочными и более сульфатными. Уменьшение щелочности благоприятствовало осаждению из вод кремнезема и алюминия, синтезу родусита на геохимическом барьере вида *E* 8.

На аналогичном барьере из содовых глеевых вод мог осаждаться и палыгорскит, широко распространенный в оглеенных пермских красноцветах Поволжья и Приуралья (для него также характерен парагенезис с гипсом).

## ВОДОНОСНЫЕ ГОРИЗОНТЫ СЕРОВОДОРОДНОГО (СУЛЬФИДНОГО) РЯДА

Сероводород может образоваться в самом водоносном горизонте, но может и поступать с подземными водами. Известны чисто химические реакции образования $H_2S$, однако в биосфере основное значение имеют микробиологические процессы восстановления сульфатов, характерные, например, для нефтяных и газовых месторождений. Содержание сероводорода в водах таких месторождений, по А. В. Щербакову, достигает 1 000—2 000 мг/л. Eh вод обычно ниже нуля, местами он понижается до —500 мВ.

Там, где энергична микробиологическая деятельность, обычно происходит и наибольшее снижение Eh, поэтому в водоносных горизонтах самый низкий Eh характерен для участков скопления органики, водонефтяного контакта и везде, где создаются особо благоприятные условия для жизни бактерий.

На водонефтяном контакте бактерии столь активно окисляют углеводороды, что в воды поступает много $CO_2$ и pH их понижается, формируется кислый барьер, концентрации типа *E* 3, *E* 7 и *E* 11. Происходит окремнение известняков, осаждение U и Mo (в результате восстановления при более низком pH). Здесь совмещаются два барьера — восстановительный *B* и кислый *E*, концентрации имеют комплексный характер, например *B* 3 — *E* 3.

На некоторых газовых месторождениях сероводород поступает с больших глубин, на которых десульфуризация невозможна из-за высокой тем-

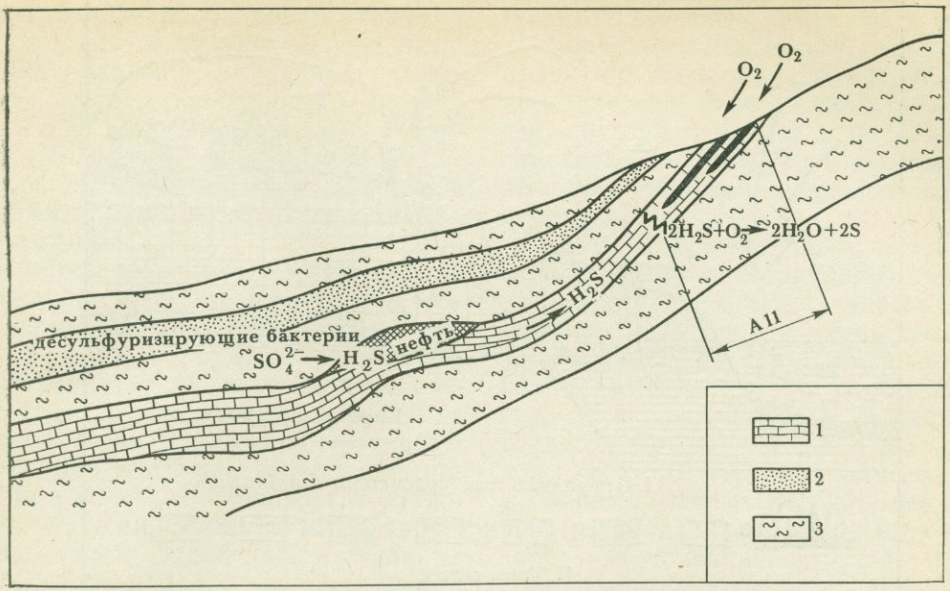



Рис. 82. Кислородный барьер на участке разгрузки сероводородных вод (*A* 11):
*1* — водопроницаемые известняки, *2* — песчаники, *3* — водоупорные глины

пературы. Этот газ представляет интерес в качестве источника серы. Глубинный $H_2S$ открыт на месторождениях США, Канады, Франции, ФРГ. В Техасе (США) некоторые газы содержат до 80—97% $H_2S$. В СССР он известен на ряде газовых месторождений. $H_2S$, вероятно, образуется в результате термокаталитических процессов — взаимодействия сульфатов с углеводородами (А. С. Уклонский), разложения сернистых нефтей (Л. А. Анисимов).

Сероводородные (сульфидные) водоносные горизонты формируются также и за пределами нефтегазоносных провинций: практически везде, где в подземных водах много сульфатов, есть органическое вещество и нет свободного кислорода. Нередко такие воды имеют важное бальнеологическое значение, к районам их распространения приурочены курорты типа Мацесты, Пятигорска и др.

На контакте сероводородных вод с кислородными или с кислородом воздуха серобактерии окисляют $H_2S$ с образованием элементарной серы. Кислородный барьер характерен для выхода почти всех сероводородных источников. В прошлые геологические эпохи в местах длительной разгрузки сероводородных вод на кислородном барьере возникали месторождения самородной серы (Шорсу в Ферганской долине и др.). Это типы *A* 11 и *A* 12 (рис. 82).

В сероводородной среде практически неподвижны Zn, Pb, Cu и другие халькофильные элементы, поэтому подземные воды, связанные с сульфидным процессом, характеризуются низким содержанием многих металлов. Водные ореолы рассеяния вокруг рудных тел в ряде случаев при этом не образуются, и гидрогеохимические методы поисков неэффективны.

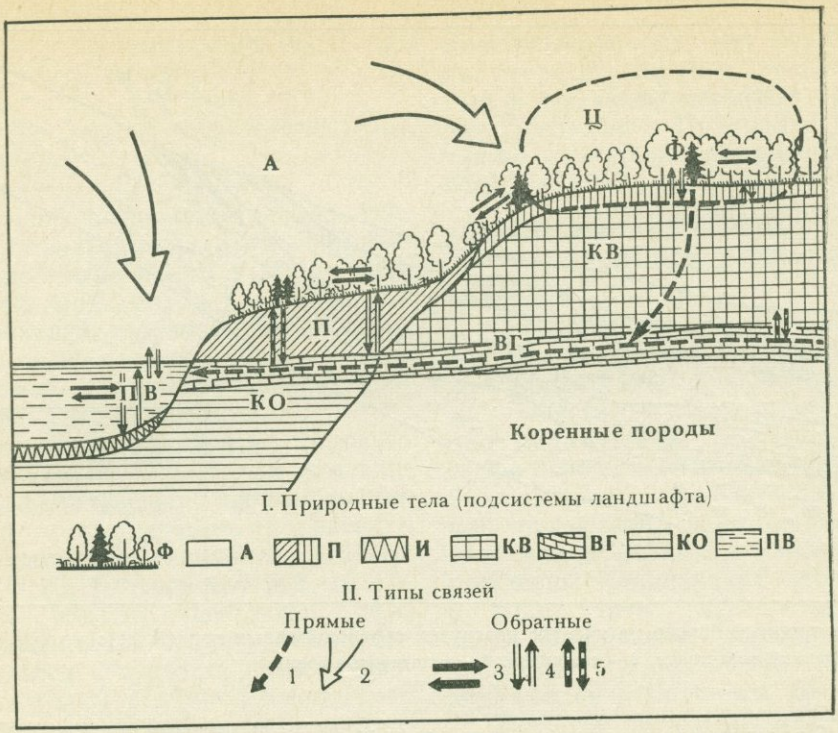



Рис. 83. Схема типов связей в лесном ландшафте:
*биокосные тела: П* — почва, *КВ* — кора выветривания, *И* — ил, *ВГ* — водоносный горизонт, *КО* — континентальные отложения, *ПВ* — поверхностные воды, *А* — приземная атмосфера, *Ф* — наземный биоценоз, *Ц* — структурный центр ландшафта, *типы связей: 1* — прямые — водные, *2* — воздушные, *3* — обратные — биотические, *4* — биокосные, *5* — водные и воздушные

В сероводородном (сульфидном) ряду известны все классы водоносных горизонтов, наиболее распространен *соленосно-сульфидный класс*. Известен и *содовый сероводородный класс* (гидрокарбонатно-натриевые щелочные, сероводородные воды характерны для Западно-Сибирского, Приташкентского и других артезианских бассейнов).

Былые водоносные горизонты сульфидного ряда легко диагностируются по окраске — серой или черной за счет тонкорассеянного пирита. К ним приурочены рудные тела сульфидных месторождений, особенно медных (тип медистых песчаников).

## ЛАНДШАФТЫ

Почва, кора выветривания, континентальные отложения, грунтовые и поверхностные воды, растительность, животный мир, приземный слой атмосферы тесно связаны миграцией атомов и в совокупности образуют сложную биокосную систему — ландшафт. Примерами ландшафтов могут служить таежные горы, сложенные гранитоидами, степные черноземные лёссовые равнины, степные базальтовые плато, песчаные пустыни и т. д. Изучением ландшафтов занимается физическая география. В 40-х годах XX столетия выявилось большое зна-

чение для познания ландшафта методов геохимии и возникло новое научное направление — геохимия ландшафта, основоположником которого был Б. Б. Полынов (рис. 83). Геохимия ландшафта нашла применение при поисках рудных месторождений, в решении проблем окружающей среды, медицины.

Принципиальное отличие ландшафтов от почв, илов, кор выветривания, водоносных горизонтов состоит в том, что в ландшафтах ведущее значение имеет фотосинтез, в то время как в других биокосных системах он отсутствует, и их сущность определяется процессами разложения органических веществ. В ландшафтах разложение также играет важную роль, однако оно не определяет их главные особенности. Именно поэтому самые крупные единицы ландшафтов выделяются по характеру фотосинтеза — особенностям растительного покрова, параметрам *Б* (биомасса) и *П* (годичная продукция).

По особенностям биологического круговорота ландшафты разделяются на несколько больших групп: лесных, степных и луговых, тундровых, пустынных и др. Каждая группа характеризуется определенной величиной биомассы и отношением биомассы к ежегодной продукции живого вещества. Так, в лесной группе *Б* велика и намного превышает *П*:

$$\frac{Б}{П} = n \cdot 10.$$

В степной и луговой группе *Б* значительно меньше, поэтому и *Б*/*П* много меньше. Тундровая группа по величине *Б* ближе к степям, а по величине *Б*/*П* — к лесам.

Группы ландшафтов расчленяются на типы, а типы — на семейства. Так, в лесной группе выделяются ландшафты влажных тропических лесов, субтропических лиственных лесов, широколиственных лесов, тайги и т. д. (в порядке уменьшения ежегодной продукции живого вещества). В таежном типе выделяются семейства северной, средней и южной тайги. Типы и семейства различаются в основном по величине годичной продукции живого вещества.

В пределах семейства главная роль в дифференциации ландшафтов принадлежит геохимическим классам вод, поэтому следующая единица геохимической классификации ландшафтов — класс — выделяется по особенностям вод, т. е. различаются ландшафты кислого, сернокислого, содового, кислого глеевого и других классов. Химизм вод в разных подсистемах ландшафтов неодинаков: в почвах — один, коре выветривания — другой и т. д. При выделении классов исходят из геохимических особенностей горизонта *А* водораздельных почв (почвы центра ландшафта).

**Влажные тропики — ландшафты с наиболее энергичным биологическим круговоротом атомов.** Тепло и влага — два главных условия жизни — изобилуют во влажных тропиках, поэтому жизнь там проявляется во всем многообразии, число видов велико, деревья и травы растут быстро. Если в северных лесах господствуют одна-две породы, то в лесах тропиков на небольшой площади встречаются сотни пород деревьев. Следовательно, для тропической природы характерно исключительное разнообразие жизни, большое количество биологической информации.

Биомасса во влажных тропиках наибольшая на Земле — более 5 000 ц/га. Разложение остатков организмов здесь также протекает быстро, микроорганизмы работают энергично, и биологический круговорот элементов характеризуется невиданной в умеренной зоне скоростью: большое количество элементов извлекается из

почвы и атмосферы, превращается в органические вещества живых организмов и снова быстро переходит в минеральное состояние в ходе обмена веществ, после смерти растений и животных.

В результате бурного разложения растительных остатков почвенные воды обогащаются углекислым газом и органическими кислотами. В результате кислого выщелачивания и на гранитах, и на базальтах, и на сланцах, и даже на известняках формируются сходные кислые красные почвы и коры выветривания.

В депрессиях рельефа широко развито оглеение, грунтовые воды нередко относятся к глеевому ряду и кислому классу.

В местах, где кислая глеевая обстановка сменяется окислительной (в краевых зонах болот, на дне озер и т. д.), возникает кислородный барьер, на котором происходит окисление $Fe^{2+}$. В результате образуются железистые аккумуляции в виде крупных конкреций, плит так называемых латеритов (*А*6 — *G*6, см. рис. 81).

По Ф. В. Чухрову, при быстром осаждении гидроокислов железа из глеевых вод сначала образуется минерал-эфемер — ферригидрит ($2{,}5\ Fe_2O_3 \cdot 4{,}5\ H_2O$), по кристаллической структуре сходный с гематитом. В процессе окисления важную роль играют железобактерии. В дальнейшем ферригидрит может превратиться в гематит или в гетит (FeOOH). При медленном окислении на кислородном барьере сразу образуется гетит.

Полного выноса подвижных элементов из почв тропиков не происходит, так как часть их захватывается организмами и все время «вращается» в биологическом круговороте. Все же ландшафт очень обеднен кальцием и другими подвижными элементами, и это накладывает отпечаток на растительный и животный мир.

Многие животные влажного тропического леса имеют небольшие размеры. Это связывают с дефицитом кальция — важнейшего элемента скелета. В ходе эволюции животный мир приспособился к недостатку Са уменьшением размеров особей.

Кремнезем, образующийся при выветривании минералов, выносится из почв и коры выветривания. Почвенные, грунтовые и речные воды тропиков — это часто «кремнеземные» воды, поэтому высоко содержание кремнезема во многих тропических растениях, отдельные части которых как бы «окаменевают» (бамбук в болотах в полых стволах содержит камни опала). В целом влажные тропики — ландшафты резкого дефицита подвижных элементов. Организмы с помощью биогенной аккумуляции лишь ослабляют эффект выщелачивания почв, но не могут его предотвратить.

Во влажных тропиках преобладают ландшафты кислого класса, но известны и кислые глеевые (тропические болота), сернокислые, кальциевые, соленосно-сульфидные (мангры).

Главная геохимическая особенность влажных тропиков, отличающая их от других ландшафтов,— огромная биомасса и ежегодная продукция, исключительно быстрый биологический круговорот, т. е. большие скорости роста живого вещества и разложения остатков организмов.

Большинство элементов периодической системы во влажных тропиках включается в миграцию. Тяжелые металлы мигрируют вместе с органическими веществами в виде сложных органо-минеральных комплексов. Характерна во влажных тропиках и коллоидная миграция — образование коллоидных растворов и осаждение из них коллоидных осадков (гелей).

**Пустыни — ландшафты слабого влияния живого вещества на водную миграцию.** Количество видов орга-

низмов в пустыне много меньше, чем во влажных тропиках, биомасса также в десятки и сотни раз меньше. Почти полная минерализация органических остатков до углекислого газа, воды и простых солей определяет малое содержание восстановителей в почвах и водах. В сочетании с малым количеством атмосферных осадков это обусловливает господство окислительной среды, высокую валентность элементов ($Fe^{3+}$ $S^{6+}$, $U^{6+}$, $V^{5+}$ и т. д.). Только в солончаках развивается восстановительная среда. Однако по сравнению с ландшафтами влажного климата очаги восстановления в пустынях очень локализованы.

Угольная и органические кислоты, образующиеся при разложении органических веществ в пустыне, полностью нейтрализуются кальцием, натрием и другими катионами почв и пород, поэтому здесь преобладает нейтральная и щелочная среда. Кислая реакция наблюдается только на участках окисления сульфидных и серных руд.

Малое количество органических веществ в водах определяет малую роль коллоидной миграции. Воды пустынь представляют истинные растворы, в которых преобладают ионы с низкой валентностью, часто с большими радиусами (элементы I, II, VI, VII групп периодической системы). Из элементов III группы в пустыне энергично мигрирует бор, так как он образует крупный анион ($BO_3^{3-}$ и др.).

В пустынях энергично мигрируют Mo и U, образующие крупные комплексные анионы — $MoO_4^{2-}$, $[UO_2(CO)_3]^{4-}$ и др., местами подвижен и Cr (в форме $CrO_4^{2-}$). Следовательно, *пустыня — это царство низковалентных, преимущественно крупных ионов.*

Элементы, образующие многовалентные ионы, малоподвижны.

*Главная геохимическая особенность пустыни — слабое влияние живого вещества на водную миграцию элементов.* Бедность вод органическими веществами определяет их бедность свободной энергией, малую агрессивность. Нейтральные и слабощелочные, часто насыщенные растворы пустынь почти не обладают ни растворяющей, ни разлагающей способностью, поэтому воздействие вод на породы и почвы невелико (рис. 84).

Незначительное количество живого вещества косвенно определяет и другую геохимическую особенность пустынь. Так как растения слабо защищают поверхность почвы, она подвергается воздействию ветра. Ветер — важный геохимический агент пустыни. Он переносит огромные массы вещества. Даже в тихие дни атмосфера запылена, а в дни бурь воздух насыщен пылью. Наблюдения во время одной из пыльных бурь показали, что пылевое облако только в пределах Туркмении имело размеры 120×70 км, в воздухе было не менее 100 тыс. т пыли, даже дождевая вода содержала 10 г/л пыли, а каждый гектар земной поверхности за 10 мин получил 10 т пыли.

В сухом и жарком климате пустынь поверхностные и грунтовые воды сильно испаряются, содержание солей в них местами превышает 100 г/л (рассолы). Там, где такие грунтовые воды залегают на небольшой глубине, они засоляют почву. Образуются солончаки, на которых произрастают только специфические растения — солянки. Na, Cl и S — ведущие элементы солончаков.

**Геохимия ландшафта и проблема видообразования.** Геохимические особенности ландшафтов, как мы убедились, оказывают большое влияние на живые организмы. Возможно, они служили важным фактором эволюции и видообразования (В. И. Вернадский,

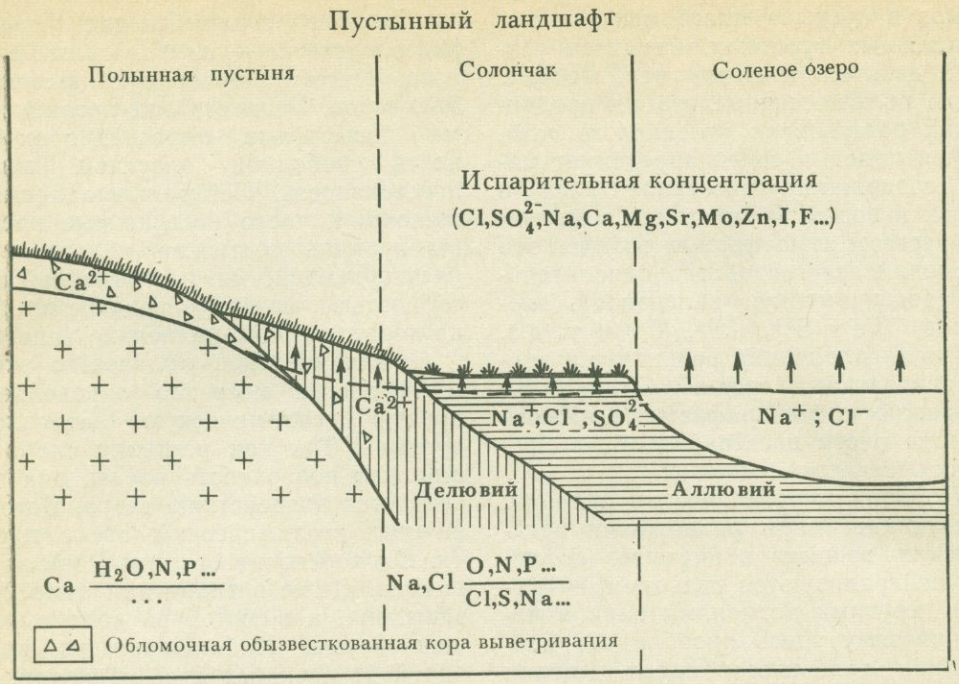



Рис. 84. Геохимическое сопряжение элементарных ландшафтов в пустыне (вариант).
$Ca\frac{H_2O,N,P}{\cdots}$ — геохимическая формула ландшафта (см. рис. 95)

Б. Б. Полынов, А. П. Виноградов и др.).

Важную роль в качестве центров видообразования, вероятно, играли сернокислые ландшафты рудных месторождений, почвы и воды которых обогащены тяжелыми металлами. Растения здесь также часто содержат много Fe, Zn, Ag, Pb и других металлов, своеобразен химический состав животных. Естественно, что не все организмы смогли приспособиться к столь необычным условиям (низкий pH, высокое содержание тяжелых металлов в почве), поэтому и растительные и животные сообщества в сернокислых ландшафтах сильно отличаются от ландшафтов других классов (иные видовой состав, обилие и т. д.). Возможно, что виды организмов с высоким содержанием Cu, Zn, Pb, Ag, Au и других металлов возникли в сернокислых ландшафтах, где происходил отбор на химической основе. А. П. Виноградов писал, что в химическом составе организмов запечатлены условия формирования вида.

Ландшафты кислого класса, напротив, обеднены многими подвижными элементами, которые дефицитны для растений и животных. Особенно характерен дефицит Ca — важного элемента скелета. Дикие и домашние животные здесь часто имеют малые размеры, хрупкий скелет (ломкость костей), болеют рахитом, птицы несут мало яиц, скорлупа у яиц тонкая и т. д. Наблюдается дефицит и других элементов, на который реагируют флора, фауна, а местами и человек. Так недостатком F в водах объясняется широкое распространение карие-

са зубов, недостатком Co — малокровие домашних животных, недостатком N, P, K, Mg — низкие урожаи и болезни растений. Особенно резкий дефицит наблюдается в кислых ландшафтах влажных тропиков и тайги, занимающих огромные пространства на земном шаре. Эти ландшафты, вероятно, были важными центрами видообразования, в них формировались виды организмов, хорошо приспособленные к кислой среде и дефициту элементов (чай, ель, кислица и др.). В кислых ландшафтах наблюдается и избыток некоторых элементов, оказывающих вредное влияние на организмы (Mn, водородного иона и др.).

Ландшафты кислого глеевого класса широко распространены в современную эпоху, много их было и в геологическом прошлом, особенно в конце девона, в каменноугольном периоде, палеогене. В то время на заболоченных тропических низменностях росли леса, остатки которых дали залежи угля.

Проблема влияния кислой глеевой среды на эволюцию жизни на Земле также исключительно интересна. Следует особое внимание обратить на роль растворенного органического вещества, так как многие поколения животных этих ландшафтов пили «коричневую воду», содержащую сотни различных органических соединений, многообразное влияние которых на жизненные процессы можно считать установленным (в таких водах найдены и канцерогены, и вещества типа витаминов, и многие другие физиологически активные соединения).

В ландшафтах содового класса, например на солонцах, в содовых озерах, организмы поставлены в исключительно своеобразные условия сильнощелочной среды, дефицита многих важнейших элементов (особенно Fe, Ca, Mg), повышенного содержания непривычных редких элементов. Здесь также возможен отбор живых организмов на химической основе.

Наиболее благополучны с точки зрения потребностей организмов ландшафты кальциевого класса, которые не только хорошо обеспечены кальцием, но и многими другими элементами. Весьма вероятно, что эти ландшафты были центрами формирования кальциефильных видов и родов растений, которые давно уже выделены ботаниками.

**Геохимия ландшафта и поиски рудных месторождений.** В тундре, тайге, влажных тропиках, пустынях и других ландшафтах вторичные ореолы образуются по-разному, фоновые и аномальные содержания элементов также различны. Поэтому в начале поисковых работ необходимо, используя методы геохимии ландшафта, районировать территорию по условиям поисков. Работа в этом направлении проведена во многих рудных провинциях СССР. На картах районирования указываются фоновые и аномальные значения элементов в различных ландшафтах, геохимические барьеры, оптимальные сочетания методов, специфика их применения. Только располагая этими важными данными, можно успешно искать полезные ископаемые геохимическими методами.

Оценка аномалий — одна из наиболее сложных задач геохимических методов поисков. Устанавливая генезис аномалии, геохимия ландшафта позволяет правильно ее оценить. Особенно важно знать происхождение так называемых «оторванных» аномалий, т. е. не связанных непосредственно с рудным выходом. Пример такой аномалии типа *B*1 показан на рис. 85. Если в гумидных ландшафтах на возвышенности располагаются сульфидные рудные тела, то окисление этих руд приводит к образованию сернокислых грунтовых вод, обогащенных металлами. Двигаясь в сторону де-

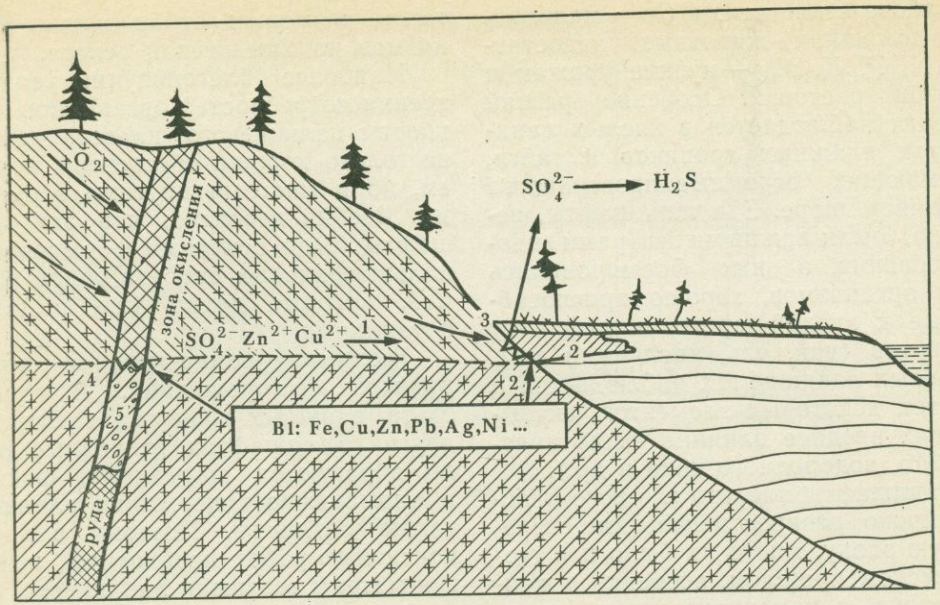



Рис. 85. Оторванная рудная аномалия *B* 1 в краевой зоне болота:
*1* — сернокислые грунтовые воды, обогащенные металлами, *2* — торфяное болото, *3* — сероводородный барьер, *4* — сульфидный барьер в нижней части зоны окисления, *5* — вторичные сульфидные руды

прессий рельефа, воды могут встретить торфяное болото с глеевой средой, где создаются условия для бактериального восстановления $SO_4^{2-}$ с образованием $H_2S$. В результате в краевой зоне болота возникает сероводородный барьер, на котором концентрируются принесенные металлы. Так образуется геохимическая аномалия, оторванная от оруденения — *B* 1 или *B* 2, может быть также *B* 6. Следовательно, накопление сульфидов в болотах, озерных и речных отложениях гумидного климата может быть обязано окислению сульфидного оруденения в области сноса.

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ

Поверхностные воды — биокосные системы различных уровней организации. Ручьи и небольшие реки, маленькие озера являются частью ландшафтов или же представляют собой самостоятельные ландшафты. Крупные реки и озера включают в себя много ландшафтов и относятся к биокосным системам более высокого уровня. Еще более крупные системы — бассейны рек, моря, океаны.

В верхних горизонтах водоемов, куда проникает солнечный свет, развивается фотосинтез (в основном за счет различных водорослей). Одновременно с фотосинтезом происходит разложение органического вещества главным образом в результате деятельности микроорганизмов. Таким образом, в освещенных горизонтах поверхностных вод развиваются противоположные процессы образования и разложения органических веществ — биологический круговорот атомов. По этому признаку верхние

горизонты водоемов близки к ландшафтам. В глубоких водных слоях озер и морей, куда солнечный свет не проникает, преобладает разложение органических веществ, т. е. эти слои аналогичны почвам, илам, корам выветривания и водоносным горизонтам.

Большинство поверхностных вод относится к окислительному ряду, содержит растворенный кислород, поступающий из атмосферы и за счет фотосинтеза водных растений. К глеевому ряду относятся некоторые зимние озерные и речные воды тундровой и таежной зон. Свободный кислород здесь расходуется на дыхание рыб и окисление растворенных органических соединений, так как зимой поступление кислорода из атмосферы затруднено из-за ледяного панциря. Содержание его резко понижается, рыба начинает задыхаться, происходит ее «замор», известный на реках Западной Сибири, Белорусского Полесья и других лесисто-болотистых низменностей. Естественно, что при вскрытии ледяного покрова глеевые воды превращаются в окислительные. В целом такие воды относятся к первому ряду.

Воды третьего ряда — сероводородные — известны в некоторых морях и заливах, где затруднен водообмен. Классическим примером могут служить глубокие горизонты Черного моря, зараженные сероводородом (глубже 200 м). Для этой биокосной системы характерны сульфатредуцирующие бактерии.

Геохимические особенности поверхностных вод зависят также от температурного режима. Так, озера Арктики сильно отличаются от экваториальных озер: растворимость кислорода на севере выше, скорость окисления органических веществ меньше, так как в холодной воде бактерии работают медленнее, и т. д. Все это позволяет, как и для илов, выделить геохимические типы поверхностных вод (например, холодные, умеренные и теплые воды) в соответствии с термическими поясами. К холодным водам относятся также некоторые поверхностные воды районов многолетней мерзлоты и водные массы океанических глубин. Отметим, что еще в 1892 г. известный швейцарский исследователь озер Ф. Форель выделил три типа озер по особенностям температурного режима и циркуляции: умеренные (полная циркуляция весной и осенью), тропические и полярные (циркуляция летом, $T$ всегда $<4°C$).

В пределах типов четко выделяются геохимические классы поверхностных вод, аналогичные классам почв, илов, кор выветривания и водоносных горизонтов. Рассмотрим эти классы для кислородных речных и озерных вод.

**Воды сильнокислого класса.** Сильнокислые воды ($pH<3$) известны в районах сульфидных рудных месторождений, где окисление пирита приводит к формированию сернокислых ручьев. Они имеют не только низкий pH, но и обогащены металлами. В таких районах встречаются и сернокислые («купоросные») озера. Одно из подобных озер, расположенное вблизи Гайского медноколчеданного месторождения на Южном Урале, издавна использовалось с лечебными целями. В отработанных карьерах сульфидных месторождений часто возникают сернокислые пруды, на их берегах наблюдаются пестрые выцветы медных и других минералов.

Сернокислые ручьи характерны и для районов некоторых угольных шахт — они образуются в результате «кислого водоотлива» шахт. Следовательно, геохимическая деятельность человечества направлена к увеличению числа сильнокислых рек и озер (прудов).

В районах современного вулканизма формируются сильнокислые тер-

мальные подземные воды, а в местах их выхода на поверхность — кислые источники, озера, реки (pH<2), кислотность которых обязана растворению HCl, $SO_2$ и других вулканических газов. В «солянокислых» реках растворено много Al и Fe (К. К. Зеленов). В воде сильнокислых горячих источников Камчатки и Курильских островов обнаружены аминокислоты, термофильные бактерии (могут существовать в водах с температурой 98°С). Таким образом, это *биокосные термальные системы.*

**Воды кислого класса.** Кислые реки и озера широко распространены в районах влажного климата и равнинного рельефа. Это многие водоемы тундры, заболоченной тайги, влажных тропиков. В районах многолетней мерзлоты, например в Восточной Сибири, подобный класс вод встречается и в горах.

Формирование химического состава кислых вод протекает в почвах при разложении растительных остатков. Такие воды содержат мало растворимых минеральных веществ, обычно менее 100 мг/л («ультрапресные»). По ионному составу это чаще всего гидрокарбонатно-кальциевые воды ($Ca^{2+}$—$HCO_3^-$). Они богаты растворенным органическим веществом, поэтому имеют коричневый цвет, напоминающий крепкий чай. К этому классу относятся и черные тропические реки, в том числе крупный приток Амазонки — Рио-Негро (по-испански — «черная река»). Под защитой органических веществ здесь мигрируют многие металлы. Это крайне неравновесные системы, так как содержат и сильный окислитель (свободный кислород) и сильные восстановители (органические соединения). Вместе с тем эта биокосная система устойчива, т. е. является стационарной.

**Воды нейтрального и щелочного (кальциевого) класса.** Нейтральные и щелочные воды также распространены очень широко. Среди них выделяются воды, богатые и бедные растворенными органическими соединениями. Первые встречаются в таежной и тундровой зонах, в районах, сложенных известняками или другими породами, содержащими растворимые компоненты. Ведущее значение для формирования химического состава вод наряду с разложением растительных остатков имеет растворение пород. Общая минерализация вод значительно выше, чем в кислом классе, и составляет местами сотни миллиграммов на литр. По ионному составу воды гидрокарбонатно-кальциевые ($HCO_3^-$—$Ca^{2+}$). Содержание растворенных органических веществ в водах значительно, они имеют коричневый цвет, но все же светлее, чем воды кислого класса.

Воды кальциевого класса, бедные растворенным органическим веществом, распространены в лесостепи, черноземных степях, горных странах. Главное значение в формировании состава вод здесь имеет разложение растительных остатков и растворение карбонатов кальция в почвах, корах выветривания, континентальных отложениях. Эти воды пресные, местами жесткие (в черноземных степях). Все же общее количество растворенных веществ обычно не превышает 1 г/л.

**Воды соленосного класса.** Они характерны для морей и океанов, соляных озер. Реже встречаются соленые ручьи и реки. Летом при сильном испарении воды небольших рек сухих степей и пустынь также могут осолоняться (а зимой и весной — опресняться).

**Воды содового класса.** Наиболее характерны содовые воды для семиаридных районов (лесостепи и северной степи, саванны), но известны и в пустынях. Классический район развития содовых озер в СССР — западносибирская лесостепь (Барабинская низменность и др.).

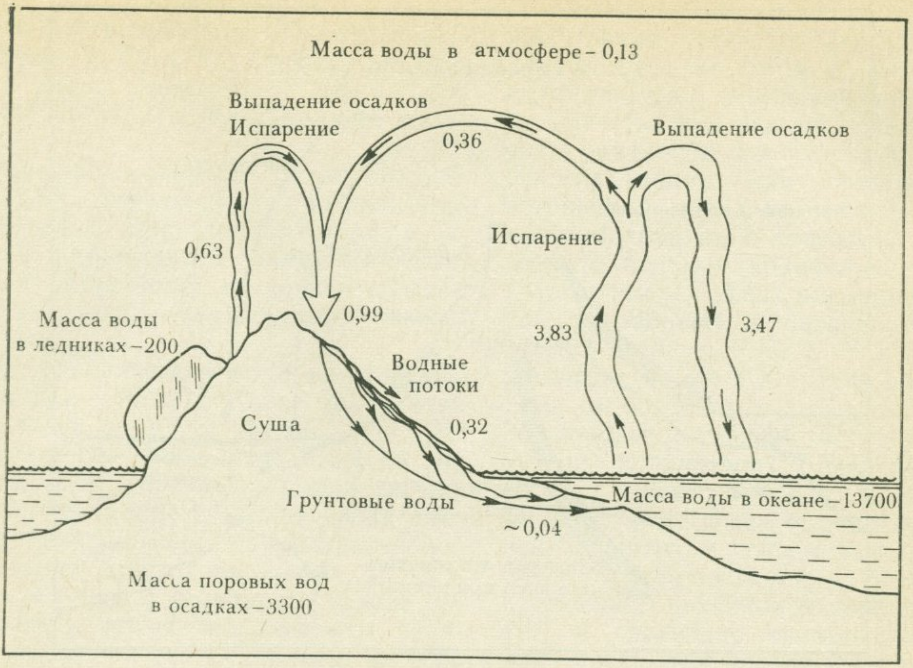



Рис. 86. Круговорот воды. Масса воды в граммах ($10^{20}$ г) (по Р. Гаррелсу и Ф. Маккензи, 1972)

В 1938—1939 гг. в штате Вайоминг (США) при поисках нефти и газа были открыты ископаемые залежи троны ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 3H_2O$) — осадки эоценовых содовых озер. В 1964 г. из этих месторождений добывалось уже около 20% всей соды, производимой в США. Современные крупные содовые озера известны в Калифорнии, Восточной Африке и других местах. Процессы формирования содовых озер разнообразны. Наряду с климатом большую роль во многих районах, вероятно, играл вулканизм.

Содовые щелочные реки встречаются редко.

**Геохимия океана.** Океан занимает почти $^3/_4$ земной поверхности, это динамическая стационарная биокосная система, регулирующая состав атмосферы и литосферы. Океан составляет 80% всей массы вод земной коры — гидросферы [1].

Для характеристики баланса воды и вещества в океане используется единица *геограмм*, равная $10^{20}$ г, иногда *микрогеограмм* — $10^{14}$ г. На рис. 86 показан круговорот воды. Основным ее источником для океана служат атмосферные осадки над его поверхностью (3,47 геограмм), примерно в 100 раз меньше воды дает речной сток (0,32) и совсем ничтожен подземный сток (0,04). Главная расходная часть — испарение с поверхности океана (3,83 геограмм). Нетрудно подсчитать, что за 50 000 лет с речным стоком в океан поступает столько воды,

[1] Остальные 20% распределяются так: поровые воды илов и горных пород — 18,8%, ледяные покровы материков — 1,2, реки и озера — 0,002, атмосфера — 0,008%.

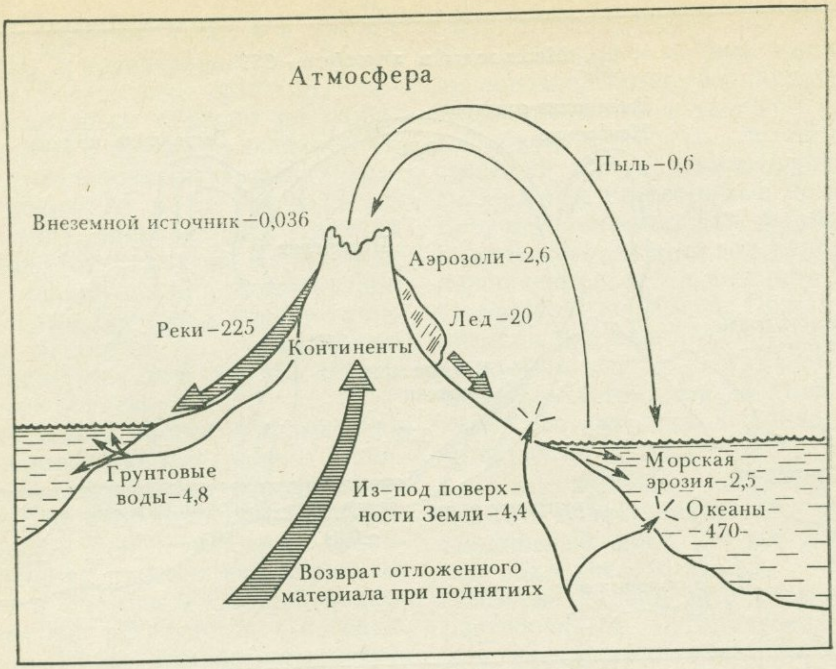



Рис. 87. Круговорот веществ в океане. Масса веществ в микрогеограммах — $10^{14}$ г (по Р. Гаррелсу и Ф. Маккензи, 1972)

сколько в нем содержится в настоящее время.

Основную приходную статью баланса растворенного вещества в океане составляет речной сток — 225 микрогеограмм, с которым не могут конкурировать льды — 20, подземный сток — 4,8, глубины Земли (гидротермы и пр.) — 4,4, морская эрозия — 2,5, аэрозоли — 2,6, пыль — 0,6, внеземные источники — 0,036 микрогеограмм. Эти расчеты приблизительны, но они дают представление о соотношении величин (рис. 87).

Если исходить из размеров современного речного стока, то меньше, чем за 100 млн. лет были бы привнесены те соли, которые содержатся в океане. Для отдельных элементов эти числа еще меньше (для кремнезема, например, лишь 20 000 лет). Однако наряду с привносом в океане существует и постоянное удаление элементов главным образом в осадки, а для хлора, серы, йода и других также в атмосферу при разбрызгивании и испарении. Следовательно, *океан — это не только аккумулятор веществ, но и динамическая стационарная система, в которой приток равен или почти равен оттоку.* А. П. Виноградов отмечал, что существует грандиозная система равновесия — донные отложения океана, солевой раствор, живое вещество, газы атмосферы. Модель такой системы разработал американский геохимик Р. Гаррелс.

В океанической воде растворены газы, ионы, органическое вещество, минеральные и органические коллоиды, содержатся взвеси и живые организмы.

В океане объем растворенных газов в 3 раза больше, чем объем самой

воды. Это в основном $CO_2$, в меньшей степени $N_2$, $O_2$ и Ar. Содержание других газов ничтожно (Ne — $1{,}8 \times 10^{-4}$ см³/л, He, Kr, Xe — еще меньше).

Средняя соленость открытого океана 3,5%, она колеблется незначительно и только во внутренних морях и заливах наблюдаются заметные отклонения. Еще более постоянен солевой состав воды — соотношение между ионами.

В океанической воде преобладает O (кларк — 85,82), второе место принадлежит H (10,72), третье — Cl (1,93) и четвертое — Na (1,03). В сумме они составляют 99,5%. Следовательно, вода океана представляет собой раствор поваренной соли с незначительной примесью других элементов (0,5%). Вместе с тем в океанической воде обнаружены почти все элементы периодической системы, вплоть до Au ($4 \cdot 10^{-10}$%) и Ra ($1 \cdot 10^{-14}$%). Важнейшая форма нахождения элементов в океанической воде — ионная (рис. 88).

Кларки концентрации элементов в океане относительно твердой земной коры именуются *талассофильностью*. Она велика у Cl (111), H (71) и Br (30) и мала у Fe ($1 \cdot 10^{-6}$), Si ($1{,}6 \cdot 10^{-6}$), Ba ($3 \cdot 10^{-5}$), P, Ni ($5 \cdot 10^{-5}$) (рис. 89). Элементы с высокой талассофильностью надолго задерживаются в океане, с малой — быстро его покидают. Зная общее количество элемента в океане и его ежегодный привнос реками, можно, как это впервые показал Т. Барт, ориентировочно рассчитать «время пребывания элемента в океане».

Элементы, образующие ионы легкорастворимых солей ($Na^+$, $Cl^-$, $Br^-$ и т. д.), накапливаются в океане, их «время пребывания» — сотни и десятки миллионов лет (Cl — $3{,}05 \cdot 10^8$ лет, Na — $1{,}93 \cdot 10^8$ и т. д.). Многие металлы находятся в океане в форме нерастворимых гидроокисей, время их пребывания много меньше (Ti — $7{,}8 \cdot 10^3$, Fe — $5{,}8 \cdot 10^2$ и т. д.), они не накапливаются в морской воде.

Расчеты показывают, что большая часть катионов поступила в океан с речным стоком: они — продукты выветривания пород материков. Однако выветривание не в состоянии обеспечить то большое количество хлора и других анионогенных элементов, которое растворено в океане. Действительно, отношение Na к Cl в литосфере близко к 150, а в океане около 0,5. Если бы источником хлора были только породы материков, то океан имел бы не хлоридный, а гидроксильный состав, среди анионов преобладал бы $OH^-$, вода была бы сильнощелочной и жизнь в современных формах была бы невозможной. О различных источниках катионов и анионов говорит и сравнение талассофильности: для Cl 111, для натрия 0,42, т. е. для Na в 264 раза меньше. В. М. Гольдшмидт пришел к выводу, что важнейшим источником Cl, S, As, Br, I, B и других неметаллов были вулканы, периодически извергавшие в атмосферу и гидросферу (у подводных вулканов) огромные количества хлористого водорода, углекислого газа, фтористого водорода и других газов.

Фитомасса океана близка к $1{,}1 \cdot 10^9$ т, а зоомасса — $2{,}89 \cdot 10^{10}$ т, т. е. в отличие от материков в океане животных в 30 раз больше, чем растений. Хотя биомасса океана относительно мала, а в расчете на 1 га меньше, чем в пустынях, скорость биологического круговорота здесь исключительно велика и роль его в геохимии океана значительна. Особенно это относится к C, O, N, P, K, Ca и другим биогенным элементам.

Многие организмы концентрируют микроэлементы из морской воды (при расчете на сухое вещество). Например, водоросли ламинарии накапливают I, радиолярии — Sr, некоторые

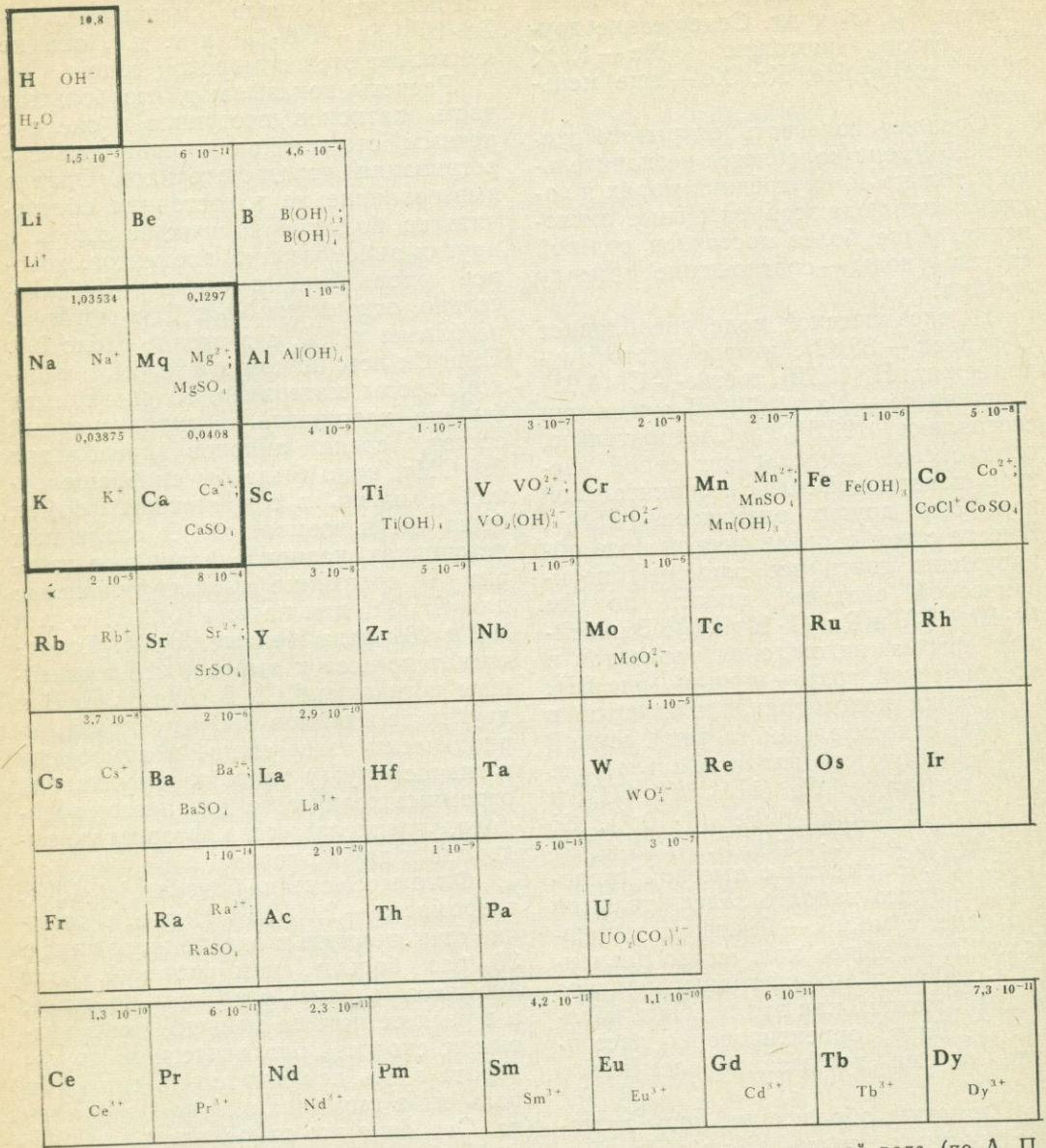



Рис. 88. Среднее содержание химических элементов в морской воде (по А. П. Мэккинчеру). Ведущие

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | **He** He(г) |
| | | | | $2{,}8\cdot10^{-3}$ **C** $HCO_3^-$ $H_2CO_3$ $CO_3^{2-}$; ОРГАНИЧ. СОЕД. | $5\cdot10^{-5}$ **N** $NO_3^-$ $NO_2^-$; $NH_4^+$; $N_2$(г); ОРГАНИЧ. СОЕД. | 85,7 **O** $H_2O$ $O_2$(г); $SO_4^{2-}$ и ДРУГИЕ АНИОНЫ | $1{,}3\cdot10^{-4}$ **F** $F^-$ | **Ne** Ne(г) |
| | | | | $3\cdot10^{-4}$ **Si** $Si(OH)_4$ $Si(OH)_3O^-$ | $7\cdot10^{-6}$ **P** $HPO_4^{2-}$; $H_2PO_4^-$; $PO_4^{3-}$ $H_3PO_4$ | 0,089 **S** $SO_4^{2-}$ | 1,93534 **Cl** $Cl^-$ | **Ar** Ar(г) |
| $2\cdot10^{-7}$ **Ni** $Ni^{2+}$; $NiSO_4$ | $3\cdot10^{-7}$ **Cu** $Cu^{2+}$; $CuCl^+$ $CuSO_4$ | $1\cdot10^{-6}$ **Zn** $Zn^{2+}$; $ZnSO_4$ | $3\cdot10^{-9}$ **Ga** | $6\cdot10^{-9}$ **Ge** $Ge(OH)_4$ $Ge(OH)_3O^-$ | $1\cdot10^{-7}$ **As** $HAsO_4^{2-}$; $H_2AsO_4^-$; $H_3AsO_4$; $H_3AsO_3$ | $1\cdot10^{-8}$ **Se** $SeO_4^{2-}$ | $6{,}610^{-3}$ **Br** Br | **Kr** Kr(г) |
| **Pd** | $3\cdot10^{-8}$ **Ag** $AgCl_2^-$; $AgCl_3^{2-}$ | $1\cdot10^{-8}$ **Cd** $Cd^{2+}$; $CdSO_4$; $CdCl_n^{2-n}$ $Cd(OH)_n^{2-n}$ | $(1\cdot10^{-9})$ **In** | $3\cdot10^{-7}$ **Sn** | $5\cdot10^{-8}$ **Sb** $Sb(OH)_6^-$ | **Te** | $5\cdot10^{-6}$ **J** $IO_3^-$ $I^-$ | **Xe** Xe(г) |
| **Pt** | $4\cdot10^{-10}$ **Au** $AuCl_2^-$ | $3\cdot10^{-9}$ **Hg** $HgCl_3^-$; $HgCl_4^{2-}$ | $1\cdot10^{-9}$ **Tl** $Tl^+$ | $3\cdot10^{-9}$ **Pb** $Pb^{2+}$ $PbSO_4$; $PbCl_n^{2-n}$; $Pb(OH)^+$; $Pb(OH)_n^{2-n}$ | $2\cdot10^{-8}$ **Bi** $BiO^+$ | **Po** | **At** | **Rn** Rn(г) |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $2{,}2\cdot10^{-11}$ **Ho** $Ho^{3+}$ | $6\cdot10^{-11}$ **Er** $Er^{3+}$ | $1\cdot10^{-11}$ **Tm** $Tm^{3+}$ | $5\cdot10^{-11}$ **Yb** $Yb^{3+}$ | $1\cdot10^{-10}$ **Lu** $Lu^{3+}$ |

Виноградову) и основные формы существования каждого элемента (по Е. Гольдбергу и элементы обведены жирной линией

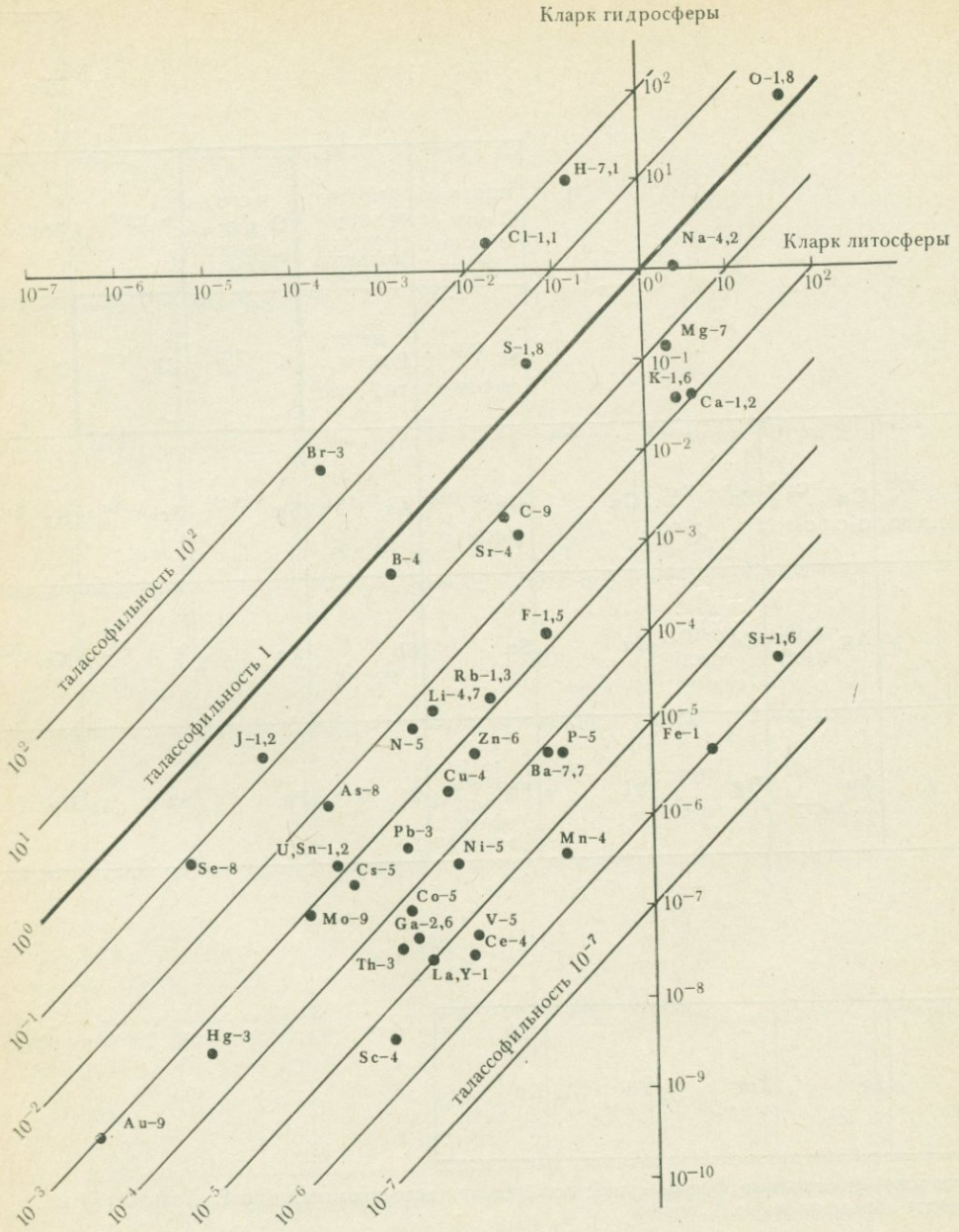



Рис. 89. Талассофильность элементов (по А. И. Перельману)

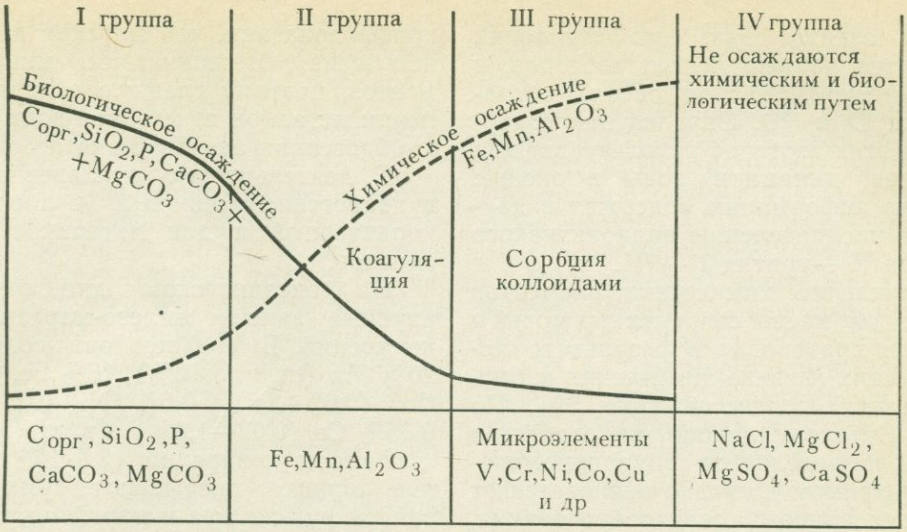



Рис. 90. Схема осаждения растворенных веществ в водной массе современных морей (по Н. М. Страхову)

моллюски — Ni, омары и мидии — Co, медузы — Zn, Sn, осьминоги — Cu, асцидии — V, некоторые другие виды оболочников — Nb и Ta. Накопление организмами микроэлементов привлекает внимание не только специалистов по гигиене питания, но и химиков-технологов. Из ламинарий уже давно извлекается в промышленных масштабах йод, японские ученые разработали технологию получения из асцидий ванадия.

Главным источником $CO_2$ для океана является атмосфера, причем в океане растворено примерно в 60 раз больше этого газа, чем его содержится в атмосфере, поэтому океан — регулятор $CO_2$ атмосферы, что было установлено еще в XIX столетии Т. Шлезингом.

Содержание $CO_2$ в океане зависит и от биологического круговорота (фотосинтеза, дыхания), температуры, давления.

Биогенные процессы (фотосинтез, дыхание) определяют и режим свободного кислорода в океане. Важное значение имеет температура вод. Холодные воды арктических и антарктических морей способны растворить больше $O_2$.

Для океана характерно перемешивание вод в горизонтальном и вертикальном направлениях (течения). В некоторых районах океана происходит подъем из глубин холодных водных масс, богатых $CO_2$, P и другими биогенными элементами. В таких местах особенно пышно развивается планктон, много рыбы. На шельфе, в местах подъема глубинных вод, богатых $CO_2$ и P, карбонатное равновесие нарушается, происходит осаждение фосфатов. Так, по А. В. Казакову, образуется часть осадочных фосфоритов.

Определение в морской воде радиоактивного изотопа углерода $^{14}C$ показало, что водные массы имеют возраст в несколько тысяч лет.

Хотя изотопный состав воды океана в целом постоянен, все же различные процессы несколько изменяют содержание тяжелых изотопов водорода $^2H$ — D и кислорода $^{18}O$ в разных

частях океана. Так, при испарении удаляется больше легких изотопов, и поэтому верхние слои океана обогащаются D и $^{18}O$. Определение содержания этих изотопов используется для изучения динамики воды в океане. Ценную информацию содержат и данные по распределению радиоактивного изотопа Н — трития Т — $^{3}H$.

Осаждение химических элементов из водной массы современных морей и океанов происходит в результате механических, физико-химических и биологических процессов (рис. 90). По Н. М. Страхову, накопление осадков в океане определяется гидродинамическим режимом и сильно отличается от континентального осадкообразования, в котором, как правило, ведущую роль играет климат. Это позволило Страхову выделить особый *океанский тип литогенеза*, который в основном не зависит от климата и обусловлен гидродинамикой (течениями и др.). Данная концепция встретила возражения со стороны А. П. Лисицына, который, опираясь на материал океанологических исследований, доказывает, что ведущую роль в осадкообразовании играют биогенные процессы, зависимые от климата. Им выделяется четыре основных широтных зоны осадкообразования в океанах (в направлении от полюсов к экватору) — ледовая, умеренная гумидная, аридная и экваториальная гумидная. Биогенное осадкообразование крайне ослаблено в ледовой зоне, слабо проявляется в аридной и очень энергично в гумидных зонах. По подсчетам Лисицына основная масса терригенного материала, приносимого реками, осаждается по периферии океана и участия в пелагической седиментации не принимает. Подобные построения сближают геохимию океана и ландшафтов, так как в обоих случаях ведущую роль играет биологический круговорот атомов.

Эксперименты и расчеты К. Краускопфа показали, что морская вода не насыщена большинством микроэлементов, поэтому главную роль в удалении металлов из морской воды играют биогенная аккумуляция и сорбция.

С деятельностью вулканов связан вулканогенно-осадочный литогенез, характерный и для материков и для океанов.

На океаническом дне открыты крупные залежи железо-марганцевых конкреций. В среднем они содержат 20% Mn (от 8 до 40%), 16% Fe, 0,33% Co (0,02—2,5), 0,6% Ni (0,2—2,5), 0,35% Cu (0,03—1,6%) и т. д.

Запасы конкреций ($2{,}5 \cdot 10^{12}$ т) на два порядка превышают суммарные запасы руд железа и марганца на континентах. Грандиозны также запасы кобальта, никеля и меди. Условия образования конкреций на океаническом дне выяснены еще недостаточно, причем в пелагиали океанов конкреции образуются не так, как в краевых частях океанов, придаточных морях и озерах (Н. М. Страхов).

## БИОСФЕРА

Элементы современной концепции о биосфере содержались уже в трудах великого французского натуралиста Ж. Б. Ламарка (начало XIX столетия). В 1875 г. известный австрийский геолог Э. Зюсс (1831—1914) наряду с атмосферой, гидросферой и литосферой выделил в качестве самостоятельной оболочки Земли биосферу — сферу жизни. Однако Зюсс специально проблемой биосферы не занимался. Последующие 40 лет, вплоть до работ Вернадского, биосфера не привлекала внимания исследователей.

Биосфера — чрезвычайно сложная динамическая система с огромным числом случайных факторов и вероятностным характером многих процессов. В ее состав входят тропосфера, весь Мировой океан, часть литосферы,

примерно до слоев с температурой 100° С, ограничивающих деятельность бактерий. Таким образом, биосфера — это часть земной коры, в которой проявляется геохимическая работа организмов.

В формировании биосферы несомненна роль внешних факторов: солнечной энергии, поднятий и опусканий земной коры, горообразования, ледников и т. д. Все эти факторы приводят в движение мощные внутренние механизмы. Поэтому хотя основной источник энергии для процессов, протекающих в биосфере, внешний, биосфера развивается по специфическим законам.

Главный механизм, определяющий единство и целостность биосферы,— биологический круговорот атомов, охарактеризованный выше. Второй важный механизм — круговорот воды. Его до известной степени можно сравнить с биологическим круговоротом, так как источником энергии в обоих случаях служит излучение Солнца. Только круговорот воды — главный агент механической работы, а биологический круговорот — химической. Правда, вода тоже выполняет химическую работу (растворение, выветривание и т. д.), но она осуществляется при участии живого вещества: или за счет организмов, находящихся в водах, или за счет продуктов их жизнедеятельности: $CO_2$, гумуса и других химически активных веществ.

Круговорот воды характеризуется различными масштабами. Это и водообмен океаны — материки (вода, испаряясь с поверхности океана, переносится ветрами на континенты и с речным стоком снова возвращается в океан), и маленькие круговороты ландшафта, когда испарение воды в теплую погоду приводит к облачности и выпадению осадков. Солнечная энергия, затраченная на испарение воды, заряжает ее энергией, которая после конденсации паров и выпадения осадков на земную поверхность реализуется в кинетической энергии рек и ручьев. Геологический эффект деятельности каждой дождевой капли, небольшого ручья ничтожны, но, суммируясь, эти капли и ручьи дают могучие реки, которые за геологические периоды разрушают горные хребты.

О грандиозной энергетической роли живого вещества как аккумулятора солнечной энергии уже говорилось (с. 211). Аккумуляторами солнечной энергии являются также сульфиды: чтобы восстановить серу ($SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$) и железо ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$), надо затратить энергию, и она в скрытом виде содержится в пирите и других сульфидах. Пирит — наиболее распространенный сульфид и поэтому главный геохимический аккумулятор. Меньшую роль играют сульфиды Cu, Pb, Zn, Ag и других металлов. Но и они также «запаслись» энергией, которую отдают окружающей среде. Это происходит, когда сульфиды попадают на земную поверхность и окисляются, а заключенная в них энергия выделяется. Поэтому на участках окисления сульфидных руд повышается температура. В Сибири, например, в таких местах тает вечная мерзлота, во многих странах на участках разработки сульфидных руд известны «колчеданные пожары». Энергия выделяется и в химической форме, так как при окислении пирита образуется серная кислота, разрушающая окружающие породы.

Солнечная энергия расходуется и на дробление твердого вещества, увеличение его поверхности. В биосфере твердое вещество часто находится в тонкодисперсном состоянии (пески, глины и другие породы). Вещество в дисперсном состоянии, особенно коллоидном, обладает большой поверхностной энергией, с которой связана сорбция, играющая большую роль во многих биокосных системах.

Богатство свободной химической энергией определяет неравновесность биосферы, присутствие в ней веществ с противоположными свойствами (например, сильных окислителей — свободного кислорода и сильных восстановителей — органических веществ). Резкая неравновесность характерна для многих систем биосферы, но особенно для живых организмов, поверхностных вод и почв. Это не исключает существования равновесия, однако неравновесность имеет общее значение, а равновесие — частное.

В соответствии с законами термодинамики в биосфере протекают процессы, направленные к достижению равновесия (окисление органических веществ и др.), однако равновесие никогда не достигается, так как новые порции активных соединений все время поступают в систему или образуются в ней за счет солнечной и другой энергии.

Биосфера неравновесна и в механическом отношении, так как в ней никогда не прекращается течение рек, перемещение водных масс в океанах, воздушных — в атмосфере и т. д.

Биосфера представляет собой гигантский «химический комбинат», на котором из смеси веществ (изверженные породы, морская вода и т. д.) получаются простые и чистые соединения, состоящие порой из двух-трех главных элементов. Продукцией этого «комбината» являются и целые горы поваренной соли, образованной из двух элементов (натрия и хлора), и толщи известняков (кальций, углерод, кислород). Следовательно, поступление в биосферу солнечной энергии и ее преобразование в энергию геохимических процессов приводит к дифференциации химических элементов, росту разнообразия, накоплению информации.

# ТЕХНОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ

# V

Мы видим удивительную быстроту геохимической работы человечества. Мы видим все более яркое влияние сознания и коллективного разума человека на геохимические процессы.

*В. И. Вернадский*

## ГЛАВА 14
## ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОГЕННОЙ МИГРАЦИИ

Геохимическую деятельность человечества А. Е. Ферсман в 1922 г. предложил именовать *техногенезом*. Ученый анализировал эти процессы с общих методологических позиций геохимии, выяснял, как зависит использование химических элементов человеком от их положения в периодической системе, размеров атомов и ионов, кларков.

Та часть нашей планеты, которая охвачена техногенезом, представляет собой особую сложную систему — *ноосферу*. Термин введен в науку в 1927 г. французским ученым и философом Е. Леруа, который развивал учение о ноосфере совместно с геологом и палеонтологом Тейяр де Шарденом. Теоретической основой данной концепции послужили лекции В. И. Вернадского о биосфере в Сорбонне в 1922—1923 гг. Однако концепция ноосферы французских ученых носила идеалистический характер. В. И. Вернадский развил учение о ноосфере на материалистической основе, для него это оболочка Земли, результат развития биосферы.

Существует принципиальное различие между геохимической деятельностью человека и других организмов. Последние влияют на окружающую природу через обмен веществ — фотосинтез, дыхание и т. д. Человек также участвует в подобных процессах, но эта его геохимическая роль невелика. Биомасса населения земного шара не идет ни в какое сравнение с биомассой ландшафтов. По ориентировочным подсчетам масса человечества составляет $n \cdot 10^8$ т, т. е. эквивалентна биомассе тайги на площади 6 000 км$^2$. И все же человечество является мощной геохимической силой, преобразующей природу.

Эта роль человека связана с его общественной деятельностью.

В ноосфере происходит грандиозное перемещение атомов, их рассеяние

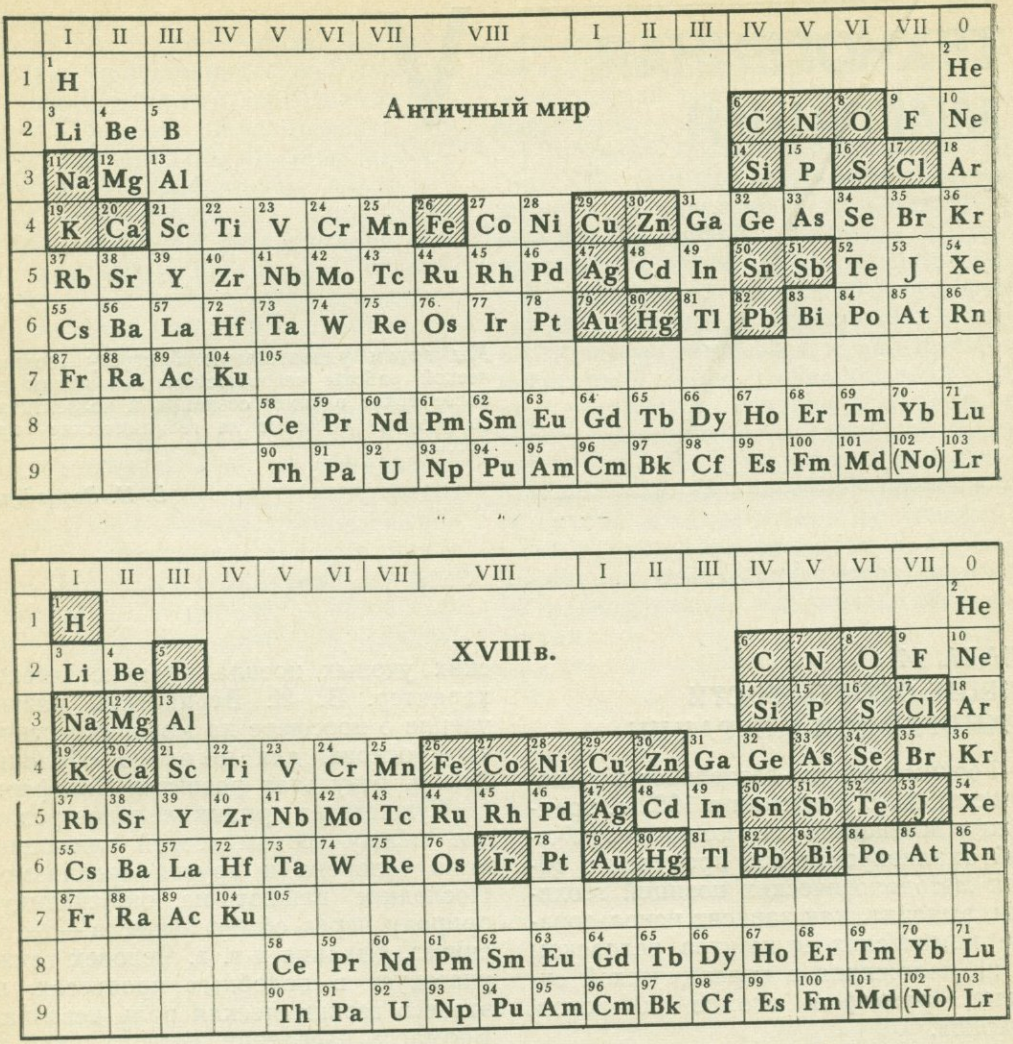
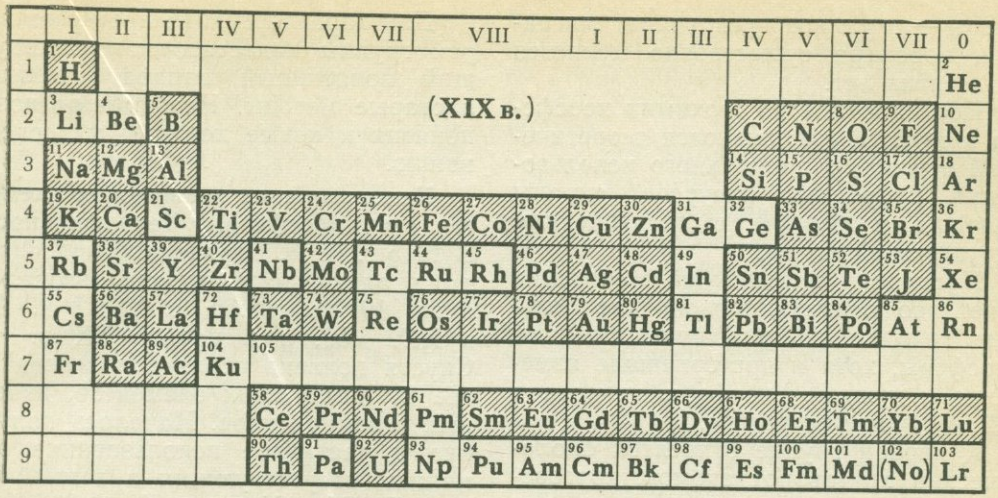


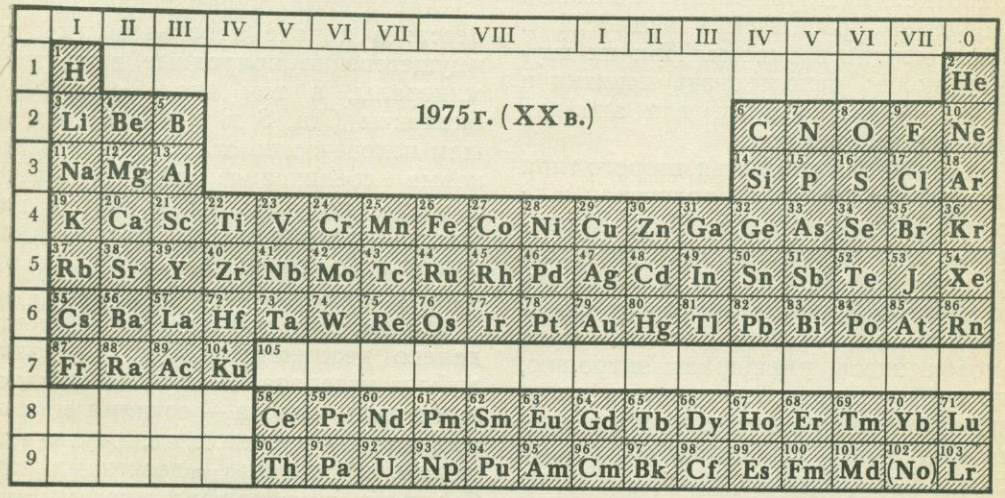

Рис. 91. Получение и использование химических элементов. В XIX в. некоторые редкие элементы радиоактивных элементов только была открыта

и концентрация. С продукцией сельского хозяйства и промышленности атомы мигрируют по разным областям и странам. В течение немногих лет рассеиваются месторождения полезных ископаемых, накопленные природой за миллионы лет.

Ноосфере свойственны и механическая, и физико-химическая, и биогенная миграция, но не они определяют ее своеобразие. Главную роль в ноосфере играет техногенная миграция.

В первобытном обществе эффект техногенеза был незначительным. В крупных государствах античного мира, коренным образом изменившим природу долин Нила (Египет), Амударьи (Хорезм), Тигра и Евфрата




были открыты раньше, но использоваться начали в данную эпоху; в XX в.— часть искусственных

(Вавилония) и т. д., техногенез стал уже важным геохимическим фактором. Поэтому этап геологической истории, начавшийся около 8 000 лет назад, В. А. Зубков предложил называть *технозойским* или *техногеем*.

В XX в. техногенная миграция стала главным геохимическим фактором на поверхности Земли. Ежегодно добывается около 100 млрд. т минерального сырья и каустобиолитов, горные и строительные работы ежегодно перемещают на менее 1 км$^3$ горных пород, что соизмеримо с денудационной работой рек (Е. М. Сергеев). Мощность производства удваивается каждые 14—15 лет. Следовательно, первое существенное отличие ноосферы от био-

сферы — огромное ускорение миграции, ноосфера существенно меняется за десятки лет.

Исследования по геохимии ноосферы и техногенеза являются теоретической основой рационального использования природных ресурсов, охраны природы и борьбы с загрязнением окружающей среды.

Процессы техногенной миграции отчетливо разделяются на две большие группы: на унаследованные от биосферы, хотя и претерпевшие изменение и чуждые биосфере, никогда в ней не существовавшие.

К первой группе относятся биологический круговорот атомов, круговорот воды, рассеяние элементов при отработке месторождений полезных ископаемых, распыление вещества и многие другие процессы. При их изучении можно использовать понятия и методы, разработанные для анализа природных процессов.

Техногенная миграция второго типа находится в резком противоречии с природными условиями. Так, характерное для ноосферы металлическое состояние Fe, Ni, Cr, V и многих других элементов не соответствует физико-химическим условиям земной коры. Человек здесь уменьшает энтропию, ему приходится тратить много энергии, чтобы получить и содержать данные элементы в свободном состоянии. Ни в одной системе космоса мы не встречаемся с такими реакциями, которые бы шли столь очевидно в разрез с законом энтропии, отмечал А. Е. Ферсман.

Во все большем количестве в ноосфере изготовляются химические соединения, никогда в биосфере не существовавшие и обладающие свойствами, не известными у природных материалов (искусственные полимеры, пластмассы и др.). Новым для земной коры является и производство атомной энергии, радиоактивных изотопов.

Для характеристики процессов второй группы недостаточен существующий понятийный аппарат геохимии и старые методы. Необходимы новые понятия и новые подходы к исследованию.

**Использование химических элементов в ноосфере. Технофильность.** В 1915 г. В. И. Вернадский подсчитал, что в античную эпоху использовалось лишь 19 элементов, в XVIII в.— 28, в XIX — 50, а в начале XX в.— 60. Спустя полвека стали использоваться все 89 химических элементов, известных в земной коре. Началось получение и частичное использование элементов, отсутствующих в земной коре,— Pu, Np, Cf и т. д. (рис. 91).

Характерна общая тенденция процесса: в начале использовались преимущественно природные вещества — минералы, в том числе самородные элементы (Au, S и т. д.). В дальнейшем человечество стало синтезировать новые соединения этих элементов, а также получать их в чистом виде (металлургия железа, свинца, цинка и т. д.). Наконец, в XX в. началось использование изотопов.

Количество добываемых элементов далеко неодинаково. Так, ежегодная добыча углерода измеряется миллиардами тонн, железа — сотнями миллионов, меди — миллионами, ртути — тысячами и платины — десятками тонн. Различия обусловлены многими причинами. Несомненно, имеют значение свойства элементов и технология получения. Алюминий и титан, например, практически не использовались до XX в., так как технология их извлечения из минералов была слишком сложной и дорогой. Большую роль играет и способность элемента к концентрации в земной коре — образованию месторождений. Так, ртуть образует месторождения с большими запасами, и этот редкий металл использо-

вался еще в древности. И еще один фактор — распространенность элементов, их кларки. Действительно, как бы золото ни было ценно для человечества, его добыча никогда не сравняется с добычей железа, так как кларк золота $4{,}3 \cdot 10^{-7}$, а железа — 4,65, т. е. в 10 миллионов раз больше. Кремний и германий — химические аналоги и $GeO_2$ похож на $SiO_2$. Но кремний — второй по распространенности элемент (кларк 29,5), а германий встречается редко (кларк $1{,}4 \cdot 10^{-4}$). Поэтому кремний, вернее его соединения,— основа строительства (кирпич, бетон, цемент и т. д.), а германий добывается в ничтожном количестве. Если бы кларк германия равнялся 29, то и этот элемент нашел бы огромное применение. Исключительная роль железа в ноосфере (XIX столетие — «железный век») связана не только с его свойствами, но и с большим кларком. Поэтому рационально измерять добычу элементов в единицах кларков. Эта величина называется *технофильностью элементов* (А. И. Перельман) $T$. Она равна отношению ежегодной добычи элемента $Д$ к его кларку в земной коре $K$:

$$T = \frac{D}{K}.$$

Рассмотрим химически родственные элементы — Fe, Mn и Cu, Ag. Они добываются в разных количествах, имеют различные кларки. Расчеты технофильностей дают следующие величины:

$$T_{Fe} = \frac{3{,}1 \cdot 10^8}{4{,}65} = 6{,}6 \cdot 10^7;$$

$$T_{Cu} = \frac{5{,}4 \cdot 10^6}{4{,}7 \cdot 10^{-3}} = 1{,}1 \cdot 10^9;\ T_{Mn} = \frac{6 \cdot 10^6}{0{,}1} =$$

$$= 6 \cdot 10^7;\ T_{Ag} = \frac{8 \cdot 10^3}{7 \cdot 10^{-6}} = 1{,}1 \cdot 10^9.$$

Следовательно, в единицах кларков человечество извлекает из недр Fe и Mn, а также Cu и Ag с равной интенсивностью, т. е. пропорционально распространенности этих металлов в земной коре. Технофильность их одинакова.

Многие химические элементы-аналоги с разными кларками и размерами добычи обладают одинаковой или близкой технофильностью: Cd и Hg, Ta и Nb, U и Mo, Ti и Zr и т. д. Есть и различия: Cl и F, K и Na, Ca и Mg и т. д.

Несомненно, что добыча элементов складывалась стихийно в зависимости от экономических условий, прогресса техники, находок месторождений. Однако «регулирующая» роль кларка проявляется отчетливо.

Технофильность элементов можно рассчитывать для отдельной страны, группы стран, всего мира. Естественно, что она очень динамична. За 60 лет в СССР добыча нефти увеличи-

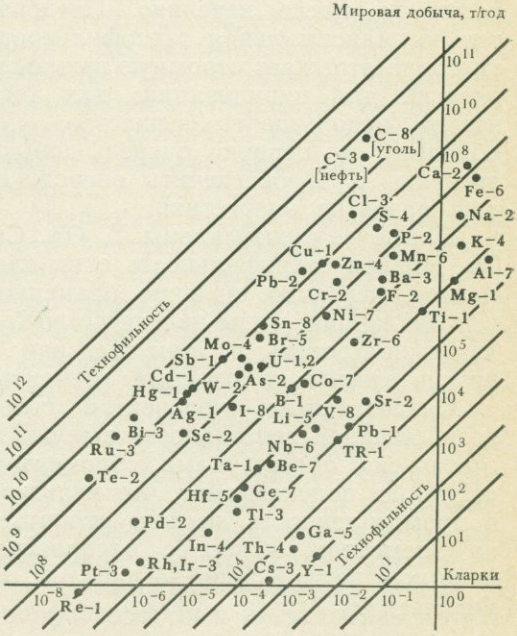



Рис. 92. Технофильность элементов (по А. И. Перельману)

лась в 40 раз, угля и железа — более чем в 20 раз. За последние 30 лет в мире добыто полезных ископаемых больше, чем за всю предшествующую историю. Предполагается, что к 2000 году добыча минерального сырья в 14 раз превысит уровень 1950 г.

На рис. 92 приведена диаграмма технофильности большинства элементов, для построения которой использованы опубликованные данные по их добыче в наиболее развитых странах или во всем мире в целом на конец 60-х годов. Технофильность включает не только использование свободного элемента, но и его соединений, однако расчет ведется на элемент.

Самым технофильным элементом является углерод, у которого $T=8\cdot10^{10}$ для угля и $3\cdot10^{10}$ для нефти, а в сумме $1{,}1\cdot10^{11}$.

Уголь и нефть в основном используются как источники энергии. Применение их в химической промышленности по массе невелико. Следовательно, максимальная технофильность углерода отражает огромную важность энергии для цивилизации: для того чтобы использовать вещество, необходимо в первую очередь добыть энергию, т. е. обеспечить опережающее развитие энергетики.

Наименее технофильны Y, Ga, Cs, Th. Низкая технофильность этих элементов, вероятно, явление временное и в ближайшие годы человечество будет использовать их так же, как и другие химически сходные элементы.

Следовательно, человек в своей хозяйственной деятельности вынужден считаться с кларками элементов. «Природа подсказывает, что культура и промышленность должны строиться на элементах, наиболее распространенных в земной коре»,— писал А. Е. Ферсман [1].

Анализ технофильности позволяет прогнозировать добычу элементов. Например, добыча Mg по размерам сильно отстает от добычи других щелочноземельных элементов — Ca, Ba, его технофильность меньше, чем у Na, Cl, Pb, Cu, Zn, Sn, Ni, Mo Hg и т. д. Это свидетельствует о слабом использовании магния человечеством, о том, что в ближайшем будущем оно, вероятно, сильно возрастет.

Технофильность элементов колеблется в миллионы раз — от $1{,}1\cdot10^{11}$ у углерода до $1\cdot10^{3}$ у иттрия, а контрасты в кларках составляют многие миллиарды ($n\cdot10^{1}$ — $n\cdot10^{-10}$ и менее). Следовательно, человеческая деятельность направлена к уменьшению геохимической контрастности ноосферы по сравнению с биосферой и земной корой.

В техногенных системах накапливаются наиболее технофильные элементы: человечество «перекачивает» на земную поверхность из глубин элементы рудных месторождений. В результате по сравнению с природным культурный ландшафт обогащается Pb, Hg, Cu, Sb, Sn и другими элементами.

В будущем зависимость добычи от кларков, вероятно, станет еще более тесной, так как богатые месторождения быстро отрабатываются, и со временем, как предполагал А. А. Сауков, человечество перейдет к эксплуатации гранитов, базальтов и других горных пород, в которых содержания элементов близки к кларкам.

Для характеристики количества элемента, выводимого из техногенного потока в природный, Н. Ф. Глазовский предложил понятие *техногенное геохимическое давление*. Отношение этой величины к единице площади называется *модулем техногенного геохимического давления*, который измеряется в т/км$^2$. Например, модуль фосфора на территории СССР колеблется бо-

[1] *Ферсман А. Е.* Геохимия. М., 1934, с. 313.

лее чем в 100 раз — от $7{,}6 \cdot 10^{-3}$ т/км$^2$ в Дальневосточных районах до $8{,}2 \cdot 10^{-1}$ т/км$^2$ в Молдавии, где широко используют привозные фосфорные удобрения. Модуль калия колеблется от $8{,}2 \cdot 10^{-3}$ в Западной Сибири до 2,1 т/км$^2$ в южных районах СССР, т. е. в 250 раз.

В бассейнах Черного, Азовского и Балтийского морей техногенное давление калия и серы превышает речной сток этих элементов, на реках других бассейнов наблюдается обратная картина, однако во всех случаях масштабы техногенного давления и речного стока сопоставимы.

**Техногенные геохимические аномалии и зоны выщелачивания.** Размеры техногенных аномалий колеблются в очень широких пределах. Аномалии, охватывающие весь земной шар или большую его часть, могут быть названы *глобальными*. Их примером служит повышенное содержание $CO_2$ в атмосфере в результате сжигания угля и нефти или накопление $^{90}Sr$ после ядерных взрывов. *Региональные аномалии* распространяются на части материков, отдельные страны, зоны, области, провинции. Они возникают в результате применения минеральных удобрений, ядохимикатов и т. д. *Локальные аномалии* связаны с конкретным эпицентром (рудником, заводом и т. д.), их радиус не превышает десятков километров. К локальным аномалиям относятся, например, повышенное содержание металлов в почвах и водах вокруг некоторых металлургических комбинатов. Пространство, занимаемое локальной аномалией, следует называть *техногенным ореолом рассеяния*.

Техногенные аномалии можно разделить на *литохимические* (в почвах, породах, строениях), *гидрогеохимические* (в водах), *атмогеохимические* (в атмосфере) и *биогеохимические* (в организмах). Последние в свою очередь представлены фито-, зоо и антропогеохимическими аномалиями.

По отношению к окружающей среде техногенные аномалии делятся на три типа:

1. *Полезные аномалии*, улучшающие окружающую среду, делающие ее более пригодной для жизни человека. Их примером служит повышенное содержание кальция в районах известкования кислых почв. На создание полезных аномалий направлено йодирование поваренной соли в районах развития эндемического зоба, фторирование питьевой воды в городах с широким распространением кариеса, применение молибденовых, борных, цинковых и других микроудобрений, кобальтовой и прочей подкормки домашних животных.

2. *Вредные техногенные аномалии*, ухудшающие условия существования человека, растений и животных. Эти аномалии привлекают большое внимание в связи с загрязнением окружающей среды.

3. *Нейтральные техногенные аномалии*, не оказывающие влияния на здоровье. Так, концентрация железа и алюминия в городах не служит химической причиной, влияющей на здоровье человека, растений или животных.

Понятие о зонах выщелачивания и геохимических барьерах распространяется и на техногенез. Существуют зоны сернокислого, кислого и прочего техногенного выщелачивания. Их систематика также возможна на принципах, изложенных в гл. 8. Техногенный геохимический барьер — это такой участок ноосферы, где происходит резкое уменьшение интенсивности техногенной миграции и, как следствие, концентрация элементов. Известны кислые, щелочные, испарительные и прочие техногенные барьеры. Как и в биосфере, на них могут образоваться аномалии типа *D* 1, *E* 3, *A* 6 и т. д. (см. гл. 12).

Техногенные геохимические барь-

еры используются для создания искусственных месторождений полезных ископаемых. Так, уже в древности с помощью дамб отгораживали небольшие участки моря, в которых происходило испарение морской воды и осаждение поваренной соли (*F* 3). Перспективно создание искусственных рудных месторождений. Следовательно, техногенные барьеры могут быть полезными, нейтральными и вредными. Примером вредных служат участки вторичного засоления почв в орошаемых районах (*F* 3).

**Развитие энергетики и проблема глобального изменения климата.** В настоящее время основными направлениями развития энергетики являются теплоэнергетика и атомная энергетика, меньшее значение имеет гидроэнергетика. Человечество овладевает глубинным теплом Земли, имеются проекты прямого использования солнечной энергии, кинетической энергии вращения Земли и т. д., сулящие резкий рост энерговооруженности человечества.

Если первобытный человек ежедневно расходовал на работу 2—3 ккал, то после покорения огня, появления земледелия и животноводства расход энергии увеличился до 10 ккал, а после освоения гидроэнергии, газа, нефти и угля он почти достиг 200 ккал. При этом надо учитывать, что население Земли за истекшее время также значительно увеличилось.

Одна часть используемой в ноосфере энергии производит работу, другая, в соответствии со вторым законом термодинамики, неизбежно обесценивается и выделяется в виде тепла, которое вызывает разогревание ноосферы. Пока эффект разогревания невелик — в 25 тыс. раз меньше солнечной радиации. Однако в крупных городах техногенное тепло (например, в Лос-Анджелесе) уже достигает 5% от солнечного излучения. В зимнее время температура воздуха на улицах больших городов на несколько градусов выше, чем в окружающей сельской местности. В городах с населением от 100 до 500 тыс. человек средняя годовая температура выше на 1°С, свыше миллиона — на 1,3—1,5°С. Главная причина повышения температуры в городах — отопление жилых домов и промышленных предприятий.

Увеличение производства энергии от 4 до 10% в год приведет к тому, что через 100—200 лет количество тепла, создаваемого человеком, будет сравнимо с величиной радиационного баланса всей поверхности земли. Очевидно, что в таком случае произойдут громадные изменения климата на всей планете (Будыко М. И., 1977).

Существенное влияние на природные явления может оказать повышение температуры, обусловленное ростом концентрации углекислого газа.

Месторождения угля, нефти и газа отрабатываются за десятки лет. В результате углерод снова соединяется с кислородом, входит в состав углекислого газа. Ежегодное потребление угля и нефти добавляет в атмосферу $8—9 \cdot 10^9$ т $CO_2$ — $7 \cdot 10^{-5}$%. За последние 10 лет ее концентрация увеличилась на 13%. При таких темпах через 50 лет содержание $CO_2$ удвоится и температура земной поверхности за счет так называемого парникового эффекта может повыситься на 4°С. Это может вызвать растопление льдов Антарктики и Арктики, затопление приморских низменностей и другие положительные и отрицательные последствия. Громадная скорость описанных процессов ставит перед человечеством сложные проблемы глобального воздействия на атмосферу с целью стабилизации климата (М. И. Будыко).

Как и в биосфере, в ноосфере распространены процессы раздробления вещества, увеличения поверхностной

энергии (распашка почв, дробление пород, руд и т. д.). С ними связано запыление атмосферы, усиление эрозии почв, увеличение мутности рек, заиливание озер и водохранилищ, ускоренный рост конусов выноса и дельт рек и многие другие нежелательные явления. Баланс влияния всех процессов на климат Земли пока недостаточно изучен.

**Информационные особенности техногенных систем.** В техногенных системах преобладает специфическая социальная информация, намного увеличивается скорость и расширяются способы хранения и передачи информации (печать, радио, телевидение и т. д.). Происходит «информационный взрыв», хотя биологическая информация часто уменьшается. Например, для черноземной степи характерны сотни видов трав, а на полях, засеянных пшеницей, их намного меньше. Сводя тропический лес с его тысячами видов растений и создавая плантации бананов, человек еще больше уменьшает биологическую информацию. Потеря природной информации с избытком компенсируется ростом социальной информации. В целом, в геохимическом отношении техногенные системы разнообразнее физико-химических и биокосных.

Увеличение разнообразия происходит как за счет расходования солнечной энергии современной биосферы, так и той энергии, которая была аккумулирована за миллионы лет ее существования (главным образом в горючих ископаемых). Следовательно, рост разнообразия в техногенных системах, уменьшение в них энтропии (увеличение негэнтропии) сопряжены с увеличением энтропии в земной коре (рассеяние месторождений полезных ископаемых, сжигание углей, нефти, горючих сланцев и газов).

В техногенных системах огромное значение приобретает обратная связь, осуществляемая в процессе передачи информации. Это управляемые системы, однако положительная обратная связь нередко преобладает над отрицательной, в связи с чем для таких систем часто не характерно стационарное состояние, они не являются саморегулируемыми системами и в процессе развития удаляются от стационарного состояния. Одним из нежелательных последствий такого развития служит загрязнение окружающей среды.

**Загрязнение среды.** Изменение состава атмосферы в промышленных центрах и крупных городах, усиление эрозии почв, нехватка питьевой и технической воды, рост заболеваний, связанных с развитием техники (например, рака легких в крупных городах) — эти и многие другие проблемы современности демонстрируют отрицательные следствия техногенеза.

В 1968 г. в атмосферу было выброшено около миллиарда тонн аэрозолей и газов, в том числе 200 млн. т $SO_2$, 40 млн. т сажи, 35 млн. т нитратов, 1,5 млн. т углеводородов.

В США, ФРГ, Японии и других развитых и густонаселенных капиталистических странах развитие промышленности в условиях капиталистического способа производства ведет к особенно сильному загрязнению среды, так как монополии в погоне за прибылями не считаются с нуждами населения, не строят очистных сооружений и сбрасывают вредные отходы в атмосферу, реки и моря.

Загрязнение среды быстро увеличивается. Так, например, в 1955 г. ущерб, нанесенный экономике Японии в результате загрязнения, оценивался в 132 млн. долларов, в 1970 г. он достиг уже 23 млрд., т. е. вырос в 174 раза.

Большую опасность для человечества представляют техногенные ано-

малии ртути, кадмия, свинца и других ядовитых элементов.

Ртуть — элемент конца периодической системы (порядковый номер 80), а подобные элементы являются сильными ядами. Кларк ртути низок ($4{,}5 \cdot 10^{-6}$%), в биосфере она не концентрируется, поэтому организмы миллиарды лет существовали в условиях низкого содержания ртути в окружающей среде и не приспособились к повышенным количествам этого металла.

Месторождения ртути стали разрабатываться несколько тысячелетий назад, и с тех пор на земную поверхность поступает с каждым годом все больше ртути. Ежегодно в атмосферу поступает около 8 т техногенной ртути, из которых примерно половина теряется. Влияние техногенной ртути на ее кларк в почвах и организмах в целом невелико, но в отдельных ландшафтах наблюдается значительное повышение ее концентрации, например вблизи заводов, использующих ртутные препараты и спускающих часть ртути в сточные воды. В результате ландшафт заражается ртутью, она накапливается в почвах, растениях, водах, поступает в организм человека. Известны тяжелые отравления людей, гибель животных, растений. У побережья Калифорнии, например, сбрасывание в море отходов, содержащих ртуть, привело к гибели гигантских водорослей. В литре морской воды, убившей водоросли, содержалось только 0,00005 г ртути и 0,0001 г меди. Действие воды на водоросли продолжалось всего четыре дня! Отравление людей техногенной ртутью получило наименование «болезни сумасшедшего шляпочника», так как в средние века ею заболевали мастера, применявшие ртутные препараты при изготовлении фетровых шляп. Теперь эта давно забытая болезнь обнаружена вновь в ряде стран Европы и в Японии. В японском городе Минамата (о. Кюсю) жертвой врожденного отравления ртутью стали дети, болезнь получила новое название — «болезни Минамата».

Кадмий, сосед ртути по периодической системе, также очень ядовит, его кларк $1{,}8 \cdot 10^{-5}$%. Промышленные отходы, содержащие этот элемент, привели к «кадмиевому отравлению» района Тояма в Японии, где тысячи жителей тяжело заболели, а 119 человек погибло. Эта новая «техногенная болезнь» получила наименование «итаи-итаи».

В атмосферу ежегодно поступает около миллиона тонн свинца (главным образом с выхлопными газами автомобилей). Свинцовое загрязнение приобрело глобальный характер; даже в снегах Гренландии его содержание с начала XX в. увеличилось в пять раз. В США за счет автотранспорта в атмосферу ежегодно поступает 100 тыс. т свинца, т. е. 10% от всего количества, используемого промышленностью. Для Северного полушария выбросы свинца оцениваются в 240 тыс. т. В центрах некоторых крупных промышленных городов почвы и растения содержат в 25 раз больше этого металла, чем на окраинах.

Не менее опасны аномалии ядохимикатов, например ДДТ. Заражение ДДТ приобрело глобальный характер, его обнаружили даже в кишечнике пингвинов Антарктиды. Весьма существенно, что многие насекомые привыкают к ядам, а менее выносливые животные от них гибнут. Так, например, в 1958 г. в одном из районов США обработали более полумиллиона гектаров полей для борьбы с огненным муравьем диэлдрином и гептахлором. После этого на фермах почти год не рождались живые поросята, от яда погибли коровы, а огненный муравей через четыре года распространился на еще большей площади.

Сернокислые, суперфосфатные, медеплавильные и цинкообрабатываю-

щие заводы, котельные электростанций, ТЭЦ, железнодорожный транспорт, бытовые топки выбрасывают в воздух много $SO_2$. Ежегодно на Земле только за счет сжигания каменного угля в атмосферу поступает 20 млн. т $SO_2$. Повышенное содержание $SO_2$ не только вредит растительности, но и не безразлично для здоровья людей. С нежелательным обогащением воздуха $SO_2$ приходится считаться во всех городах, где в качестве топлива используется бурый или каменный уголь, где развита металлургия.

Окисляясь и растворяясь в воде, $SO_2$ дает серную кислоту, атмосферные осадки становятся кислыми. Почвенные микроорганизмы не в состоянии переработать поступающую серу, и в результате страдают флора и фауна. В этом отношении очень характерен пример со Скандинавией. Ветры приносят сюда осадки, загрязненные $SO_2$ в других странах Западной Европы. $SO_2$ вызывает подкисление снега и поверхностных вод. Постоянное подкисление вод привело к вымиранию лососевых рыб в реках и озерах Норвегии и Швеции; рыба исчезла в тех реках и озерах, где pH понизился до 4. Приблизительно в 500 озерах Норвегии форель исчезла за последние 20—30 лет, т. е. когда развилось энергичное загрязнение атмосферы. Полагают, что в среднем около 30% $SO_4^{2-}$ в атмосферных осадках имеет техногенное происхождение, причем в умеренной зоне Северного полушария эта величина поднимается до 50%.

Большое внимание в настоящее время привлекает проблема свободного кислорода, который расходуется на сжигание различных видов топлива и другие производственные процессы (Давитая, 1971). На сжигание угля, нефти, газа и других горючих ископаемых ежегодно в мире, по О. П. Добродееву, расходуется около $2 \cdot 10^{10}$ т кислорода атмосферы. По некоторым подсчетам это может привести в будущем к значительному уменьшению содержания кислорода в атмосфере, необходимого для здоровья человека.

Бесспорно, что научно-техническая революция ставит сложные вопросы взаимодействия человека и природы. Загрязнение среды — серьезная проблема XX в., и ее необходимо рассматривать в тесной связи с социальным фактором, с кардинальными процессами общественного развития.

Отрицательные последствия научно-технического прогресса представляют собой не только технологический, но и социально-экономический феномен. Капиталистическая организация производства воспроизводит в расширенных масштабах негативные геохимические процессы, так как преодоление или ограничение их несовместимо с капиталистической рентабельностью. Под давлением широкой общественности, и в первую очередь трудящихся масс, правительства капиталистических стран вынуждены законодательно ограничивать произвол капитала в отношении естественной среды, однако это ограничение недостаточно эффективно в силу господствующего положения капитала, диктующего свои законы.

В СССР и других странах социалистического содружества загрязнение среды также имеет место, но масштабы его не столь велики, как в развитых капиталистических странах. И самое главное, что отсутствие частной собственности на средства производства, плановая экономика создают предпосылки для предупреждения загрязнения, а там, где оно уже развилось, для эффективной борьбы с ним.

В СССР приняты законы об охране природы, рациональном использовании природных ресурсов. Они предусматривают широкий круг оздоровительных мероприятий, ликвидацию вредных последствий производствен-

ной деятельности, предотвращение загрязнения воздуха, водоемов и почвы, озеленение, более рациональное использование природных ресурсов.

В области защиты окружающей среды в СССР сделано немало. В системе химической промышленности, например, создана ведомственная служба контроля, которая рассматривает проекты строительства новых заводов и реконструкции старых с точки зрения их влияния на загрязнение среды. На химических комбинатах сооружаются эффективные каталитические установки, и теперь над трубами ряда предприятий уже нет «лисьих хвостов», ранее загрязнявших атмосферу. Внедряется замкнутый цикл водоснабжения, и сточные воды, пройдя очистку, вновь поступают в производство. В 1976 г. в СССР объем сбрасываемых сточных вод по сравнению с 1975 г. уменьшился на 0,8 км$^3$.

С 1975 г. задания по защите недр, водоемов, воздушного бассейна, лесов, рыбных ресурсов включены в народнохозяйственные планы. Этим вопросам специально посвящена статья 18 Конституции СССР, принятой в 1977 г.

**Оптимизация техногенеза.** При данном уровне развития производительных сил вполне возможны высокий хозяйственный эффект использования окружающей среды и предотвращение ее загрязнения, расхищения и разрушения производительных сил, обеспечение их роста и развития до уровня, недоступного в природе. Путь такой оптимизации — усиление отрицательных обратных связей, стабилизирующих систему, повышающих ее самоорганизацию.

Техногенные системы в еще большей степени, чем биокосные, по своей сущности централизованные системы. Для их нормального функционирования необходим центр, из которого осуществляется управление системой. Однако нередко техногенные системы не имеют единого центра управления и отдельные их части (заводы, поля, транспортные артерии и т. д.) управляются из самостоятельных независимых центров. Это приводит к ослаблению отрицательных обратных связей, саморегулирования, загрязнению среды. Поэтому, рассматривая проблему техногенеза с системных позиций, можно сказать, что централизация техногенных систем — одна из самых важных практических задач организации территории: в каждой системе должны быть центры управления, регулирующие взаимоотношения между частями, решающие задачу оптимизации.

Для этого необходима также комплексная система наблюдений, оценки и прогноза изменений окружающей среды под влиянием деятельности человеческого общества — так называемый *мониторинг*. Различают биологический, геофизический и *геохимический мониторинг*. Работы в этой области проводятся во многих странах, в том числе и в СССР, ставится вопрос о создании Глобальной системы мониторинга окружающей среды.

Важнейшая практическая задача геохимии техногенеза, следовательно,— разработка теории оптимизации техногенных систем, т. е. установление оптимальных режимов для различных частей ноосферы.

Большое значение приобретает оптимизация биологического круговорота. Элементы такой оптимизации стали выявляться уже с первых шагов развития земледелия. Примером может служить преодоление противоречий природного лесного ландшафта в ноосфере. Лесные ландшафты появились на Земле около 350 млн. лет назад. Накопление большой органической массы, т. е. усиление биологического круговорота, знаменовало новый качественный этап в развитии биосферы, определило значительную роль жизни в

Рис. 93. В середине палеофита возникло противоречие в развитии ландшафтов: изобилие тепла и влаги создавало возможность мощного накопления органического вещества, разложение которого приводило к выщелачиванию из почвы подвижных минеральных соединений, в том числе жизненно необходимых для растений

миграции атомов. Однако чем сильнее становилась биогенная аккумуляция, тем больше разлагалось остатков растений и животных и энергичнее протекала минерализация (рис. 93). В почву стало поступать много углекислого газа, органических кислот, почвенные воды стали кислыми. В результате в палеозойских лесах возникали сильно выщелоченные кислые малоплодородные почвы, развилось минеральное голодание растений.

Следовательно, чем лучше растение было обеспечено водой, светом и теплом, тем сильнее было кислое выщелачивание, хуже — минеральное питание. Так биологический круговорот привел к противоречию между световым и минеральным питанием растений, растения сами ухудшили условия своего существования. Это грозное противоречие в развитии растительного мира, вероятно, послужило одной из движущих сил эволюционного процесса: естественный отбор действовал в направлении его преодоления. Растениям понадобилось почти 250 млн. лет, чтобы выработать способность поглощать из почвы больше кальция, магния, натрия и других катионов. В результате в

середине мелового периода голосеменная флора сменилась покрытосеменной, которая содержала больше золы и, следовательно, лучше противостояла кислому выщелачиванию. Однако полностью преодолеть противоречие между обеспечением светом, теплом, водой и минеральным питанием растительный мир не смог. И в современную эпоху во влажном климате тропиков и умеренной полосы в результате биологического круговорота происходит кислое выщелачивание почв, ухудшение минерального питания растений.

Противоречие, которое природа не смогла преодолеть за сотни миллионов лет, быстро исчезло в ноосфере. В культурных ландшафтах удобрения полей и подкормка домашних животных обеспечивают богатое минеральное питание растений и животных в условиях влажного климата. Появилась возможность невиданного повышения продуктивности агроландшафтов, ускорения биологического круговорота.

Огромное разнообразие сортов культурных растений и пород домашних животных, вероятно, связано с умелым сочетанием искусственного отбора и благоприятной геохимической обстановки, которую сначала бессознательно, а позднее и сознательно создавал человек для растений и животных.

Для оптимального биологического круговорота в ноосфере характерны следующие черты:

1. Энергичный фотосинтез, высокая продуктивность и разнообразие биологической продукции.

2. Быстрое разложение остатков организмов и включение продуктов минерализации в новый цикл биологического круговорота.

3. Минимальный «выход» химических элементов из биологического круговорота. Желательно, чтобы химические элементы все время «вращались» в круговороте и не включались в водную миграцию, чтобы N, P, K и т. д. не выносились реками.

4. Удаление из культурного ландшафта избыточных элементов и привнос дефицитных.

5. Мобилизация внутренних ресурсов биосферы для усиления биологического круговорота (использование сапропеля для удобрений и т. д.).

Не менее актуальна оптимизация круговорота воды. Она достигается орошением пустынь, опреснением морских вод, переброской рек из гумидных районов в аридные, созданием искусственных водохранилищ, использованием вод артезианских бассейнов.

Проблема воды во многих районах Земли, в том числе и в нашей стране, приобрела исключительно важное значение. В этой комплексной проблеме имеется геохимический аспект и, в частности, защита природных вод от загрязнения. Наша страна обладает огромными скоплениями пресной воды, которую необходимо всячески сохранять и оберегать от загрязнения (особенно это относится к Байкалу и другим озерам и рекам). Большое значение имеет также охрана от загрязнения морских и океанических вод.

Определенную роль в борьбе с загрязнением среды должны играть техногенные геохимические барьеры. Их необходимо создавать вокруг промышленных предприятий (особенно с вредными выбросами) и таким путем локализовать загрязнение, не давая ему распространяться на значительную площадь. Так, если на пути миграции сернокислых шахтных вод поместить карбонатный материал (известняки и др.), то на этом *техногенном щелочном геохимическом барьере* будут задерживаться вредные соединения кислой природы, образовываться искусственные геохимические аномалии вида *Д* 1.

Важным моментом оптимизации техногенеза является комплексное ис-

пользование сырья, на которое обращал внимание еще А. Е. Ферсман. До сих пор значительная часть извлекаемых из недр пород и руд идет в отвал, отнимает полезную площадь, загрязняет среду. Нередко из руд извлекается только один-два полезных компонента, а остальные, в том числе многие микроэлементы, не используются. Вместе с тем они представляют часто не меньшую ценность, чем главные компоненты. В СССР на передовых предприятиях из руд извлекаются десятки элементов, в перспективе технология должна быть безотходной.

**Человек и ноосфера (геохимический аспект).** На земной поверхности нет ландшафтов, местные продукты питания, вода и воздух которых содержали бы все химические элементы в оптимальных количествах и соотношениях. Количество необходимых элементов для разных географических условий, разных профессиональных, возрастных и прочих групп населения установлено медициной. Еще не так давно человечество не могло практически реализовать рекомендации науки, но в эпоху научно-технической революции, эпоху развитой химической промышленности и широких экономических связей положение в этом отношении существенно меняется. Например, в районах распространения эндемического зоба населению продают йодированную поваренную соль (25 г KI на тонну NaCl). «Йодная» профилактика, широко проводимая в СССР, помогла ликвидировать эндемический зоб во многих районах или же сильно уменьшить заболеваемость им. Вырисовывается также перспектива улучшения качества овощей и фруктов при помощи подкормки их микроэлементами. Специальная подкормка позволит успешно бороться с атеросклерозом и другими болезнями.

В то же время многие установившиеся нормы потребления химических элементов оказываются завышенными. Например, завышено бытовое потребление поваренной соли во многих странах, а привычка густо солить пищу не так уж невинна, как это может показаться с первого взгляда. Поэтому весьма важно установить, как отражаются на здоровье человека отклонения от среднего содержания химического элемента, которые не достигают уровня, вызывающего явные симптомы болезни. Не связаны ли с этими отклонениями предрасположения к различным болезням или хронические заболевания у населения, объясняемые другими причинами? Наконец, нельзя ли, увеличивая или уменьшая потребление людьми определенных химических элементов, воздействовать на физическую природу человека, подойти к реализации давнишней мечты человечества — долголетию? Следовательно, применительно к человеку можно говорить об оптимальном содержании химических элементов в окружающей среде, т. е. о таком их содержании в продуктах питания, водах, воздухе, которое наилучшим образом обеспечит потребности человека.

В будущем жители горных районов будут потреблять столько же йода, сколько жители морских побережий. Это улучшит работу щитовидной железы. Население районов с влажным климатом получит столько же фтора, сколько имеют жители степей, и это ликвидирует кариес зубов. Появится возможность использовать благоприятные геохимические особенности одних районов и исключить неблагоприятные особенности других. Иначе говоря, культурному ландшафту должны быть присущи положительные геохимические особенности многих природных ландшафтов. В нем можно создать и такие условия, которых не было и нет ни в одном природном ландшафте.

Практические пути решения проб-

лемы оптимизации среды очень разнообразны. Создавая оптимальный геохимический режим ландшафта, общество получает новый мощный фактор улучшения условий существования человека. Развитие производительных сил в условиях социализма и коммунизма позволит создать в любом районе земного шара столь благоприятные условия для жизни человека, что улучшение его физической природы, о котором мечтали И. И. Мечников и другие великие биологи прошлого, станет реальностью.

## ГЛАВА 15
## ТЕХНОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Классификация техногенных систем не разработана. Среди них, несомненно, существуют различные уровни организации — от техногенных почв, илов, кор выветривания, водоносных горизонтов до техногенных (культурных) ландшафтов и еще более крупных единиц — районов, зон, стран, материков, океанов и, наконец, всей ноосферы Земли в целом.

### ТЕХНОГЕННЫЕ (КУЛЬТУРНЫЕ) ПОЧВЫ, ИЛЫ, КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ, ВОДОНОСНЫЕ ГОРИЗОНТЫ

*Техногенные почвы* занимают большие площади во всех странах. Техногенез ускоряет разложение органических веществ в почвах, меняет Eh и pH, повышает содержание многих биоэлементов (N, P, K, Ca, микроэлементов и т. д.), способствует появлению техногенных почв. Примерами техногенных (культурных) почв, которых не было в биосфере, могут служить осушенные торфяники, поливные почвы оазисов и др. Местами техногенные изменения не столь значительны и природный тип почв сохраняется (окультуренные черноземы и др.). Известно и ухудшение свойств почв в результате неумелого окультуривания — засоление, заболачивание, эрозия почв и др.

*Техногенные илы* изучены значительно хуже культурных почв, информация о них фрагментарна. В прудах на территории металлургических и химических комбинатов илы почти полностью техногенны, в крупных реках и озерах наблюдается только техногенное загрязнение илов, в морях и океанах эти явления выражены в определенных районах — в крупных портах, заливах, проливах, на шельфе и т. д. Во многих техногенных илах повышено содержание битумов, металлов, появляются синтетические продукты, неизвестные в биосфере, существенно изменяются микробиологические процессы. В реках и каналах Ленинграда, например, илы обогащены органическими соединениями (до 30%), цинком и медью. Ставится вопрос об их использовании в качестве удобрений (Е. И. Шилова и др.).

*Техногенные коры выветривания* формируются на рудниках, вскрывающих сульфидные месторождения. Кислород воздуха, проникая к сульфидным рудным телам, значительно ускоряет (или вызывает заново) окисление сульфидов. В результате pH вод местами понижается до 1 и 0, формируется искусственная зона окисления — техногенная кора выветривания сернокислого класса. Изучение ее имеет большое практическое значение (за счет сернокислых процессов происходит частичная потеря руды, меняется ее состав, что важно учитывать технологам).

К *техногенным водоносным горизонтам* относятся искусственные подземные водохранилища, горизонты, образующиеся при отработке рудных месторождений методом подземного выщелачивания. Закачивая в скважины воду, можно извлекать каменную и калийную соли и другие легкораство-

римые компоненты. С помощью кислотного выщелачивания добывают медь, цинк, уран, возгонкой — серу. Доказана эффективность микробиологического выщелачивания меди, золота, молибдена и других металлов. При этом меняется состав подземных вод, развивается техногенный эпигенез пород (особенно при кислотном выщелачивании).

Большое внимание привлекают техногенные водоносные горизонты в связи с защитой подземных вод от загрязнения. Загрязнение распространяется как на грунтовые, так и на артезианские воды. В Бельгии, например, техногенные нитраты обнаружены в грунтовых водах на глубине 10 м, в Англии — на глубине 90—100 м.

## ТЕХНОГЕННЫЕ (КУЛЬТУРНЫЕ) ЛАНДШАФТЫ

В геохимическом отношении техногенные ландшафты разнообразнее природных. Сравнительно четко различаются сельскохозяйственные (агроландшафты), горнопромышленные, дорожные, городские, рекреационные, лесохозяйственные и другие ландшафты. Геохимическая систематика техногенных ландшафтов еще не разработана [1].

Интересно предложенное М. А. Глазовской понятие о *технобиогеомах*, под которыми понимается совокупность природных ландшафтов, сходных по ответной реакции на техногенное воздействие. Каждая технобиогеома обладает определенной способностью к саморегулированию, в ней образуются сходные техногенные аномалии. На территории СССР М. А. Глазовская выделила технобиогеомы, однородные по интенсивности химических преобразований веществ в почвах и атмосфере, по вероятности растворения продуктов техногенеза в водах и их осаждению на геохимических барьерах. Большое значение при таком районировании приобретает зональность, выделение гумидных и аридных территорий.

**Агроландшафты**. Они занимают около $^1/_3$ поверхности материков. В агроландшафтах ведущее значение имеет биологический круговорот атомов, поэтому для их характеристики вполне применимы такие понятия, как биомасса, ежегодная продукция, коэффициент биологического поглощения, избыточные и дефицитные элементы и многие другие.

В агроландшафтах происходит интенсификация биологического круговорота, так как человек старается усилить образование живого вещества, т. е. фотосинтез, и другие полезные восстановительные и окислительные процессы.

Повышение биологической продуктивности агроландшафтов достигается двумя принципиально разными путями. Первый путь — мобилизация внутренних ресурсов ландшафта: распашка почв, создающая для растений лучшие условия дыхания и питания, усиление окислительных процессов в болотных почвах и превращение их в плодородные почвы (осушение), орошение пустынь и т. д. Однако этот путь недостаточен.

Второй путь — химизация сельского хозяйства, благодаря которой ландшафт получает извне недостающие химические элементы. У химизации большие возможности. Применение минеральных удобрений позволяет поднять урожай в два-три раза. Кроме основных элементов плодородия — N, P, K, Ca — важное значение для почвы имеют B, Cu, Mo, Mn, Zn, Fe и другие микроэлементы, которые также вносятся с удобрениями.

[1] В географии систематика техногенных систем (не на геохимической основе) развивается довольно быстро. Широко используются термины «антропогенное ландшафтоведение», «антропогенные ландшафты».

Применение удобрений выдвигает ряд новых проблем перед человеком, таких как нарушение азотного баланса в пищевых продуктах. Например, шпинат, выращиваемый в штате Миссури (США) без применения азотных удобрений, содержит лишь 0,1% нитратного азота, а на хорошо удобренных почвах — в 6 раз больше. Высокие концентрации нитратов вредны для здоровья человека. Нитраты в продуктах сравнительно легко переходят в нитриты, которые нарушают кровообращение, приводят к серьезным заболеваниям.

В основу использования минеральных удобрений должен быть положен ландшафтно-геохимический анализ, т. е. при удобрении полей необходимо учитывать не только потребности культурных растений, но и дальнейшую историю азота, фосфора, калия и других элементов, входящих в состав удобрений. Доказано, что значительная их часть покидает данный ландшафт со стоком и является источником загрязнения среды (эвтрофикация водоемов и т. д.). В США около $^1/_3$ азота удобрений попадает в сточные воды. В 1965 г. во всем мире половина фосфорных и калийных удобрений ушла в ионный сток.

Во-вторых, химизация животноводства. Одна из основных проблем животноводства — обеспечение домашних животных белками. Большую часть белка доставляет растениеводство (зеленый корм, зерно, картофель и т. д.), но определенную роль в поставке белка может играть и химическая промышленность. Жвачные животные (коровы, овцы) часть потребности в белке могут восполнить за счет дешевого синтетического продукта — карбамида (мочевины), а также минеральных соединений азота — солей аммония. Белок дают также кормовые дрожжи, которые можно выращивать на парафиновых фракциях нефти.

Природные корма часто бедны P, Ca, Cu, I, Co, Mn и другими элементами, поэтому во многих районах необходима минеральная подкормка животных фосфатом кальция, солями кобальта, меди, йода и другой продукцией химической промышленности.

В-третьих, борьба с вредителями сельского хозяйства, уничтожение сорняков, стимуляция роста с помощью различных химических препаратов.

На агроландшафтах сказывается и отрицательное воздействие техногенеза. Так, распашка почв способствует водной эрозии, т. е. усилению механической денудации. Во многих районах земного шара эрозией удаляется N, P, K больше, чем вносится с удобрениями. Особенно сильно эрозия почв развита в США, где площадь эродированных земель превышает 315 млн. га. В штате Айова, например, скорость эрозии до освоения земель составляла 0,15 мм/год, а после освоения — 1,55 мм/год, т. е. увеличилась в 10 раз. В Венгрии 50—80% конусов выноса в районе г. Печ сформировалось за последние 2 000 лет. По С. С. Воскресенскому, распашка благоприятствовала широкому распространению делювиальных отложений.

Твердый сток в агроландшафтах в десятки раз превосходит его естественную величину. Например, в Пуэрто-Рико на половине площади к 1960 г. было смыто $^3/_4$ почвенного слоя. В Латинской Америке «эрозионные пустыни» в 1963 г. охватывали 40—50 млн. га. За сутки в мире эрозия съедает 3 200 га пахотных земель. Эти цифры дают основание говорить о «денудационном взрыве». По Л. Г. Бондареву, ежегодный минеральный сток на Земле составляет около 16 млрд. т (твердый сток+ионный сток), причем почти половина его техногенна (7—7,5 млрд. т).

Активизировалась в ноосфере и ветровая эрозия. За последние деся-

тилетия увеличилась повторяемость и интенсивность пыльных бурь, что также связывают с техногенезом. Техногенными причинами объясняют увеличение содержания пыли в ледниках, помутнение атмосферы над морями и океанами и другие явления.

Вместе с тем ни водная, ни ветровая эрозия, ни другие отрицательные последствия научно-технического развития не являются неизбежными. Отрицательные явления — следствие неумелого ведения хозяйства, которое при современном уровне развития производительных сил можно оптимизировать. И хотя до повсеместного создания оптимальных культурных агроландшафтов еще далеко, на этом пути имеются серьезные достижения, как, например, создание оазисов в пустынях.

Недостаток воды подавляет биологический круговорот атомов в пустыне, хотя здесь много тепла, света, минеральных веществ. Орошение пустынь вызывает «взрыв» биологического круговорота, возникает культурный ландшафт — оазис, с новыми почвами, новым климатом, искусственными реками и озерами — арыками и водохранилищами. Оазис на месте пустыни — это совершенно новый тип высокопродуктивного геохимического агроландшафта. В оазисах искусственным путем соединяется высокое плодородие почвы с достаточным количеством воды.

В пустынях СССР одни оазисы существуют уже не одно тысячелетие (например, долина Зеравшана, низовья Амударьи и Мургаба), другие возникли только в последние годы в результате строительства Каракумского и других каналов. В дальнейшем площадь орошаемых земель будет возрастать за счет новых каналов, машинного орошения, использования артезианских вод, а в перспективе и поворота сибирских рек на юг.

Дальнейшее развитие оазисов связано с решением ряда геохимических проблем. Орошение может повысить уровень грунтовых вод, вызвать засоление почв. Чтобы избежать вторичное засоление, необходимо изучать солевой баланс оазиса и в соответствии с этим планировать орошение.

Химизация сельского хозяйства наряду с ирригацией — важное средство увеличения продуктивности сельского хозяйства в оазисах. Применение азотных и фосфорных удобрений уже позволило резко повысить урожайность хлопка и других культур. Высокие урожаи берут из почвы так много подвижных элементов, что начинает сказываться дефицит микроэлементов, который необходимо восполнять. В условиях орошения установлено благоприятное воздействие на различные культуры Zn, I, B, Mn, Mo. В оазисах, где в кормах наблюдается дефицит Co, Cu, Mn, Zn, I, домашние животные получают минеральную подкормку.

Здоровье населения оазисов — также геохимическая проблема. Запыление атмосферы, неблагоприятное изменение состава грунтовых вод в связи с поступлением в них минеральных удобрений и различных химических препаратов — все это проблемы геохимии оазисов, которые требуют специального решения.

При орошении некоторых пустынь возникает проблема избыточных элементов. Чтобы такие проблемы не возникали, необходимы предварительные геохимические исследования.

**Горнопромышленные ландшафты, районы металлургических комбинатов.** В этих ландшафтах изменяется гидрогеологический режим, меняется уровень подземных вод, может развиться заболачивание, засоление и т. д. Местами почти полностью уничтожается растительность, возникают техногенные пустыни (А. В. Дончева). В районах металлургических комбинатов,

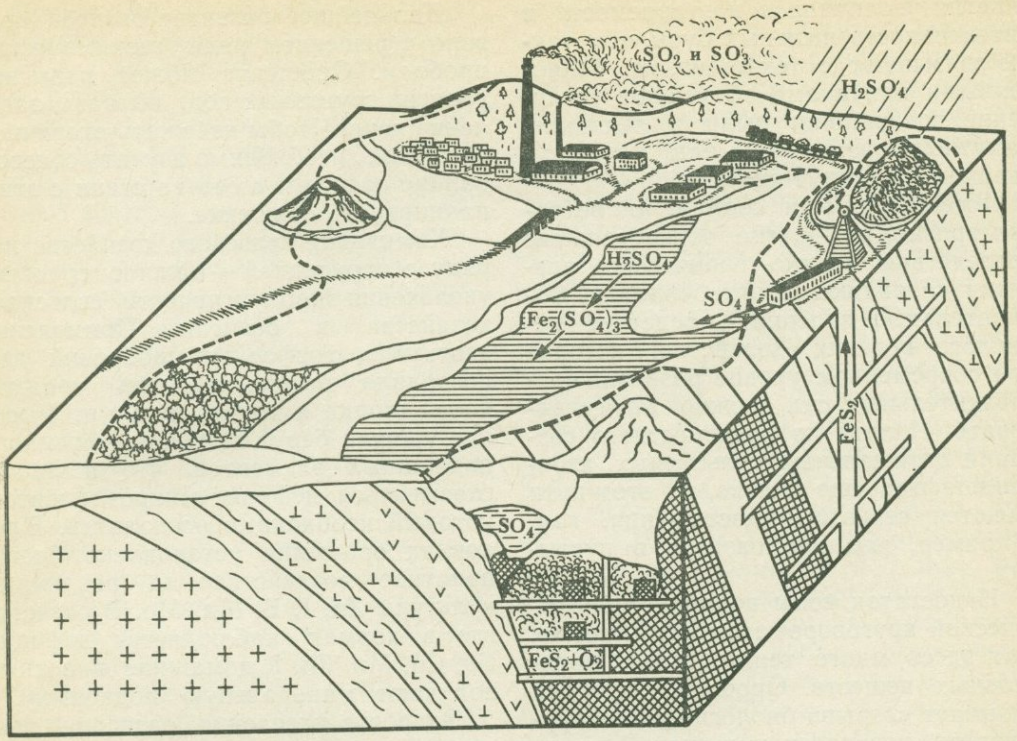



Рис. 94. Сернокислый ландшафт (по В. Г. Прохорову)

перерабатывающих сульфидные руды, возникает искусственный сернокислый ландшафт (рис. 94).

Изучение геохимических особенностей ландшафтов в районах горно-обогатительных комбинатов или рудников имеет большое значение. Оно способствует более полному извлечению полезных компонентов и предотвращению загрязнения окружающей среды.

Важное значение приобрела проблема оптимизации техногенных ландшафтов рудников и карьеров. Площадь таких земель в СССР составляет около 2 млн. га. Имеется положительный опыт рекультивации их путем залесения, превращения в агроландшафты, зоны отдыха и т. д.

**Дорожные ландшафты.** Автомобильная дорога с примыкающей полосой — это особый техногенный ландшафт, в котором за счет выхлопных газов автомашин и других воздействий меняется состав атмосферы, почв, растений и животных. Исследования полосы шириной 50 м по обочинам двух крупнейших дорог США (шоссе № 1 и шоссе Балтимора — Вашингтон) показали, что земляные черви здесь содержат много Pb, Zn, Ni, Cd. Птицы, поедающие червей, погибают от отравления Pb и Zn. Цинк поступает в почву от сгорания машинного масла, свинец — от бензина ( с выхлопными газами), кадмий — из шин, никель — из бензина и масла. Загрязнение почв придорожной полосы свинцом установлено

также в ряде других мест. Очевидно, что геохимические особенности придорожной полосы необходимо учитывать при организации на ней садов, огородов, пастбищ и полей.

**Города.** В городах живет около 40% населения Земли и 56% жителей СССР (данные на 1970 г.). В середине XX в. стали оформляться гигантские городские агломерации с населением более 10 млн. человек, примером которых может служить Токийская зона Японии (Токайдо). Полагают, что к 2 000 году в этой зоне будет проживать 80 млн. человек, а всего в городах будет жить 70% населения Земли, поэтому исследования геохимических особенностей городов имеют важное значение. Содержание понятия «геохимия города» еще не сформулировано, круг изучаемых вопросов также не определился. Несомненно, что, как и в природных ландшафтах, в городах необходимо изучать биологический круговорот, водную и воздушную миграции. Актуальна и проблема оптимизации городских ландшафтов. В этом отношении имеются определенные достижения (создание городов-садов в курортных зонах и др.). Однако в целом проблема еще далеко не решена. В настоящее время особую актуальность приобрели вопросы, связанные с загрязнением среды в крупных городах. На геохимических аспектах этой проблемы и сосредоточено главное внимание исследователей геохимии городов. Изучается загрязнение всех компонентов городского ландшафта и в первую очередь атмосферы.

Главные виновники загрязнения городской атмосферы — автомашины и промышленные предприятия. На улицах с энергичным автомобильным движением воздух обогащается угарным газом, окислами азота и другими вредными веществами.

В городах США чаще, чем в сельской местности, грозы, облачная погода, выпадает больше дождей и меньше снега. Атмосферной пыли в городах в 100 раз больше, отработанных газов — в 5—25 раз больше, чем в селах. Загрязненная атмосфера городов поглощает около 20% солнечного света, при низком стоянии солнца — более 50%. Все это отражается на здоровье населения, увеличивает число респираторных, сердечно-сосудистых, раковых и других заболеваний. Число заболеваний резко возрастает во время смога — специфического техногенного тумана больших городов.

Различают три типа городского смога. Первый — так называемый ледяной смог — образуется в Арктике и Субарктике при сильных морозах. Его источником служат главным образом тепловые электростанции. Это в основном водяной пар, превращающийся в мелкие кристаллы льда, сильно ухудшающие видимость. Окислы серы, взаимодействуя с водяными парами, образуют серную кислоту, мелкие капли которой также входят в состав ледяного смога.

Второй тип — «лондонский» смог известен уже более 100 лет, образуется он преимущественно во влажном умеренном климате (в городах Западной Европы и др.). Главный его источник — выбросы тепловых электростанций, промышленных предприятий, бытовых топок. В лондонском смоге повышено содержание окислов серы, азота, углеводородов, часто образуется серная кислота. Вредное его действие на здоровье хорошо известно. Знаменитый смог 1952 г. стоил жизни 4 000 лондонцев.

Особенно опасен третий тип — так называемый фотохимический, или «лос-анджелесский», смог, характерный для субтропиков и южных городов умеренного пояса (Лос-Анджелеса, Токио и др.). Двуокись азота $NO_2$, содержащаяся в воздухе, под влиянием ультрафиолетовой радиации Солн-

ца разлагается на окись азота NO и атомарный кислород O. Последний, взаимодействуя с молекулярным кислородом воздуха $O_2$, дает озон. Озон и атомарный кислород окисляют углеводороды с образованием различных органических соединений, в том числе таких токсичных, как формальдегид и органические перекиси. В Лос-Анджелесе в составе смога было определено около 600 химических соединений.

В больших американских городах концентрация озона в воздухе достигает 2—3 мг/м³, т. е. в 100—200 раз больше, чем в чистом воздухе. При фотохимическом смоге воздух приобретает неприятный запах, ухудшается видимость, у людей смог вызывает раздражение слизистых оболочек, обострение легочных и других заболеваний. Страдают также домашние животные, растения. Смог вызывает коррозию материалов, в том числе резины и синтетики, портит одежду и т. д.

Главная причина образования фотохимического смога — выхлопные газы автомашин. На каждом километре пути автомобиль выделяет около 10 г окиси азота. Четыре миллиона автомашин в Лос-Анджелесе выделяют около 1 000 т окиси азота. Большую роль в образовании фотохимического смога играют метеорологические условия. В Лос-Анджелесе интенсивный смог бывает около 60 дней в году (в эти дни в городе объявляется воздушная тревога).

Фотохимический смог обычен и в других крупных городах США, Японии и других стран.

В СССР благодаря рациональной планировке городов и другим мероприятиям, направленным на очищение воздушных бассейнов крупных городов, фотохимический смог не образуется, хотя некоторые предпосылки его возникновения в крупных городах имеются.

Загрязнение атмосферы крупных городов отрицательно влияет не только на людей, но и на строения, памятники архитектуры. Это было установлено в Мюнхене, Кельне и других городах еще в начале XX в. Техногенное выветривание не пощадило Афинский Акрополь, которому за последние годы нанесено больше вреда, чем за предыдущие тысячелетия.

Оптимизация среды в городах — исключительно важная и вместе с тем сложная проблема. Пути ее решения — внедрение безотходной технологии на фабриках и заводах, строительство очистных сооружений, уменьшение числа котельных, борьба с выхлопными газами автомашин, озеленение и т. д. Большие работы в этом направлении проводятся в СССР. Столица СССР — Москва один из наименее загрязненных крупных городов мира. Только за последние 10—12 лет московский воздух стал чище в 3—4 раза. Этому способствуют зеленые посадки, широкие проспекты, ограничение промышленного производства и другие мероприятия, направленные на улучшение городской атмосферы.

## ТЕХНОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В РЕКАХ И ОЗЕРАХ

На реки и озера в ноосфере ложится огромная «техногенная нагрузка». По данным ЮНЕСКО, ежегодно реки сбрасывают в океан 320 млн. т техногенного железа, 2,3 млн. т Pb, 1,6 млн. т Mn, 6,5 млн. т P и т. д. В результате ионный сток рек с каждым годом увеличивается и к началу 70-х годов техногенная составляющая, по данным В. А. Ковды, колебалась от 30 до 60% от общего выноса солей. Речная вода содержит также техногенные жиры и кислоты, ядовитые вещества.

Загрязнение сильно изменяет биологический круговорот, в реках и озерах исчезает рыба, вода становится

непригодной для питья. Реки Потомак (США), Рейн (ФРГ) превратились в грязесточные канавы. В особо угрожающем состоянии находятся Великие американские озера — Эри и Онтарио. Масса водорослей у г. Кливленда в озере Эри возросла с 1930 по 1960 г. в 12 раз.

«Проблема водорослей» привлекает большое внимание и в нашей стране. Строительство крупных гидростанций на Волге, Днепре, Дону привело к уменьшению проточности воды в водохранилищах, формированию застойных зон. Затопление плодородных пойменных почв обогатило воду важными биоэлементами. В результате в водохранилищах бурно развиваются сине-зеленые водоросли, вода «цветет». Избыток водорослей (более 100 г/м³ воды) приводит к загрязнению водоемов. Разложение их остатков уменьшает содержание кислорода в воде, обогащает ее гнилостными продуктами распада, вредит рыбе, делает воду не пригодной для питья. Борьба с сине-зелеными водорослями затрудняется исключительной их устойчивостью [1]. Вместе с тем водоросли — ценное сырье. Они богаты белком, витаминами, микроэлементами (например, кобальта они содержат в 50 раз больше, чем другие растения). Использование сине-зеленых водорослей уменьшит загрязнение водоемов и даст ценный корм для домашних животных, удобрение для полей.

Разрастание водорослей — частный случай *эвтрофикации водоемов*, т. е. увеличения их биологической продуктивности в результате обогащения воды питательными элементами и ее нагревания (в районах тепловых электростанций и т. д.).

Основным фактором эвтрофикации являются удобрения, растворимые продукты которых поступают из почв в реки и озера. Уже сейчас во многих речных и озерных водах повышено содержание нитратов и нитритов, которые не только вызывают эвтрофикацию, но и тяжелые заболевания людей, использующих такую воду.

В СССР проводится широкий комплекс мероприятий по очистке речных и озерных вод, по предотвращению их загрязнения. Приняты специальные постановления об охране вод бассейнов Волги и Урала, Байкала и других водоемов.

Большое практическое значение может иметь использование сапропелей, которыми богаты озера СССР. Эти внутренние ресурсы ландшафта используются пока в слабой степени. В этом отношении интересен опыт Японии, где высший сорт сапропеля идет в пищу населения, второй сорт — в корм скоту, третий — на удобрения.

## ОКЕАН И ТЕХНОГЕНЕЗ

Наибольшее внимание исследователей привлекают три аспекта проблемы океан и техногенез: биологический круговорот, минеральное сырье и техногенное загрязнение океана.

Биологическая продуктивность океана не беспредельна, поэтому необходимы меры по сохранению рыбы и других даров моря.

Океан — важнейший потенциальный источник химических элементов, которые только начинают использоваться человечеством. Это в первую очередь относится к кислороду и водороду, т. е. к самой воде: с помощью опреснителей можно получать из морей воду, пригодную для питья. В СССР уже работает мощная опреснительная установка на восточном берегу Каспийского моря, снабжающая пресной водой г. Шевченко. Работают

[1] Они развиваются в воде урановых котлов атомных реакторов, в эпицентре атомного взрыва вскоре после испытаний, переносят силу тока около 10 А и напряжение почти 20—30 кВт и т. д.

опреснители и за рубежом, особенно в приморских пустынях (на побережье Персидского залива и др.).

Из морской воды добывают магний, натрий, калий, хлор, ставится вопрос об извлечении урана и других элементов. Запасы их практически не ограничены, а технология извлечения часто проще, чем при обычной добыче, так как не надо строить шахт, дробить руду, растворять ее в кислотах и щелочах и т. д.

Роль океана как источника минерального сырья растет с каждым годом. Уже около 20% мировой добычи нефти получают за счет бурения на шельфе. Прибрежно-морские россыпи содержат алмазы, золото, касситерит, ильменит, рутил, циркон, монацит и другие минералы.

Ставится вопрос о добыче на шельфе фосфоритов и глауконитовых песков. Разработаны методы добычи железо-марганцевых конкреций (Fe, Mn, Ni, Co, Cu) с глубины до 6 000 м (засасывание через трубопровод, конвейерное драгирование).

Открытие металлоносных рассолов во впадинах Красного моря поставило вопрос об извлечении из таких впадин свинца, цинка, меди и других металлов.

Внимание многих стран и международных организаций приковано к проблеме загрязнения океана. Особенно опасно загрязнение нефтью. Предполагается, что только в результате аварий танкеров и сброса в океан так называемых балластных вод, содержащих остатки нефти, ежегодно в океан поступает 2% добываемой нефти, т. е. 50 млн. т. Естественный ее приток по разломам в 100 раз меньше — не более 500 тыс. т.

Тонкая нефтяная пленка на поверхности океана затрудняет испарение и проникновение кислорода в воду. Это грозит нарушением круговорота воды и изменением климата, понижением биологической продуктивности океана. В настоящее время разработаны международные соглашения о запрете сброса нефти в океан. Ведется также селекция бактерий — пожирателей сырой нефти.

Ежегодно в моря и океаны поступает огромное количество других техногенных отходов, нарушающих режим океана и загрязняющих его воды. Так, обогащение прибрежных вод Флориды отбросами, содержащими кобальт, фосфор и азот, привело к быстрому размножению особых микроорганизмов, выделяющих в воду ядовитые продукты обмена. «Нашествие» микробов, погубивших рыбу, продолжалось полгода. Аналогичные явления наблюдались и у берегов Калифорнии, где размножившиеся микроорганизмы привели к гибели 100 млн. рыб. Устрицы, зараженные токсинами, отравили сотни потребителей. Ядовитые вещества мигрируют на большие расстояния. Например, в Карибском море обнаружен ДДТ, применявшийся в Африке.

## НООСФЕРА И БИОСФЕРА

Биосфера существует миллиарды лет, ноосфера — тысячелетия, быстрое ее развитие началось лишь в XX в. Как и биосфера, ноосфера неравновесна, причем неравновесность, негэнтропийность в ноосфере проявлены еще больше, чем в биосфере. Последнее объясняется тем, что помимо солнечной энергии в ноосфере широко используется энергия былых биосфер (уголь, нефть и др.), атомная и другие нетрадиционные виды энергии. Именно поэтому ноосфера богата химически активными веществами, которых не было или почти не было в биосфере. Серная кислота в атмосфере (сернокислые дожди), взрывчатые вещества и многие другие активные соединения убедительно подтверждают это положение.

Биокосные системы неравновесны, но обычно стационарны. Техногенные системы часто нестационарны и эволюционируют на основе механизма положительной обратной связи.

В ноосфере произошел «информационный взрыв», обеспечивающий развитие техногенных систем со скоростью, неизвестной в биосфере. Таким образом, по сравнению с биосферой для ноосферы характерны бóльший динамизм, бóльшее богатство свободной энергией и информацией.

Весьма удачно сравнение техногенных систем с вулканами, которые также вносят в биосферу свободную энергию, высокоактивные вещества, очень динамичны. По силе воздействия, катастрофическому влиянию на биосферу вулканы также напоминают некоторые техногенные системы.

Современная эпоха — переходная. Для нее характерна постепенная замена биокосных и физико-химических систем техногенными, поэтому на Земле в настоящее время распространены все три типа систем, а сами техногенные системы часто еще далеки от оптимизации. Вместе с тем человечество в силах создать оптимальную, достойную себя ноосферу. В изучении проблем ноосферы участвуют как естественные науки, так и общественные, которым принадлежит примат в решении этих проблем. Изучая ноосферу, техногенную миграцию и техногенные системы, вносит свой вклад в решение важнейших вопросов, стоящих перед человечеством, и геохимия.

# РЕГИОНАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ

# VI

Два основных момента определяют геохимию каждой области — ее геологическое прошлое и ее климатическое настоящее.

*А. Е. Ферсман*

## ГЛАВА 16
## ФАКТОРЫ РЕГИОНАЛЬНО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ

Объектами исследования в региональной геохимии являются крупные тектонические блоки земной коры, ландшафтные области и зоны, отдельные массивы изверженных и других пород, а также административные и экономические районы, государства. Поэтому региональная геохимия тесно связана с экономикой, экономической географией и другими общественными науками.

Основоположником региональной геохимии был А. Е. Ферсман. Еще в 1919 г. он прочитал студентам Петроградского университета курс лекций по геохимии России, изданный в 1922 г. отдельной книгой. В 1931 г. увидели свет его «Основные черты геохимии Союза», в 1941 г.— «Полезные ископаемые Кольского полуострова».

Задача региональной геохимии, по Ферсману, состоит в изучении на определенной территории пространственного и хронологического распределения элементов, их миграции и концентрации. Большое значение А. Е. Ферсман придавал увязке регионально-геохимических и геологических работ. «Только сочетая достижения исторической геологии, новой тектонической мысли с законами поведения элементов, мы начинаем понимать распределение полезных ископаемых»,— писал он в 1944 г.[1]

В 20-х годах регионально-геохимическими исследованиями начал заниматься ученик и помощник Ферсмана по многочисленным экспедициям Д. И. Щербаков (1893—1966). Все же в первой половине XX столетия региональная геохимия в нашей стране раз-

[1] *Ферсман А. Е.* Химия Земли на новых путях. М., 1944, с. 18.

вивалась медленно, за рубежом работы в этом направлении вообще не проводились. И в настоящее время это наименее разработанный раздел геохимии [1].

На размещение эндогенных систем определяющее влияние оказывает геологический фактор. Менее значительна его роль в биосфере. Однако в историческом аспекте противопоставление климата геологической истории не всегда правомочно, так как многие особенности осадочных пород обусловлены климатическими условиями прошлых геологических эпох. Противопоставление в региональной геохимии климатического и геологического факторов должно иметь в виду определенный отрезок времени, на протяжении которого климат и геологическое строение могут рассматриваться в качестве независимых переменных.

Производным от климата и геологической истории является рельеф местности, также один из важнейших факторов, влияющих на геохимические процессы.

## КЛИМАТИЧЕСКИЙ ФАКТОР

Геохимическое своеобразие многих процессов биосферы определяется климатом, он часто является ведущим фактором. Однако климат влияет на геохимические процессы, как правило, не непосредственно, а через биологический круговорот атомов. Чем влажнее и теплее климат, тем больше создается живого вещества в биокосных системах и интенсивнее протекают процессы его разложения, обогащающие воды углекислым газом, органическими кислотами и другими соединениями, тем интенсивнее протекают геохимические процессы.

Прямое и косвенное влияние климата на геохимические процессы наиболее сильно проявляется в почвах, коре выветривания, грунтовых водах, реках, озерах, илах, т. е. в ландшафте, а также в поверхностных слоях морей и океанов. Артезианские воды и глубокие слои морской воды в меньшей степени зависят от климата.

Климат — важный фактор осадкообразования. Н. М. Страхов выделил три основных «климатических» типа континентального литогенеза: гумидный, аридный и ледовый. Это самое общее деление. В гумидном типе различают осадки тропического и умеренного пояса, а также переходные семигумидные и семиаридные типы литогенеза, отвечающие климатическим условиям саванн, лесостепи, муссонных областей и т. д.

В конце XIX в. В. В. Докучаев доказал, что климатическая зональность влияет не только на размещение растительного покрова, что было установлено еще А. Гумбольдтом, но также на почвы и ландшафты, т. е. на природу земной поверхности в целом. В дальнейшем развитие докучаевских идей позволило установить проявление зональности в размещении кор выветривания, озерных илов, грунтовых вод, конкреций и т. д.

А. Е. Ферсман особенно подчеркивал, что почвенные и прочие зоны — это и геохимические зоны, что зональность — закон размещения многих геохимических явлений на поверхности Земли. Действительно, для каждой зоны характерны определенные парагенные и запрещенные ассоциации элементов. Особенно ярко эти законо-

[1] О недостаточном развитии региональных геохимических исследований пишут и представители смежных наук. Так, А. Д. Щеглов считает, что еще «крайне мало сделано для изучения геохимии отдельных крупных рудоносных территорий (провинций, районов и зон), не разработана методика геохимических исследований площадей такого масштаба... Совершенно очевидно, что такие исследования крайне необходимы для металлогенического анализа и прогноза» («Основы металлогенического анализа». М., 1976, с. 105).

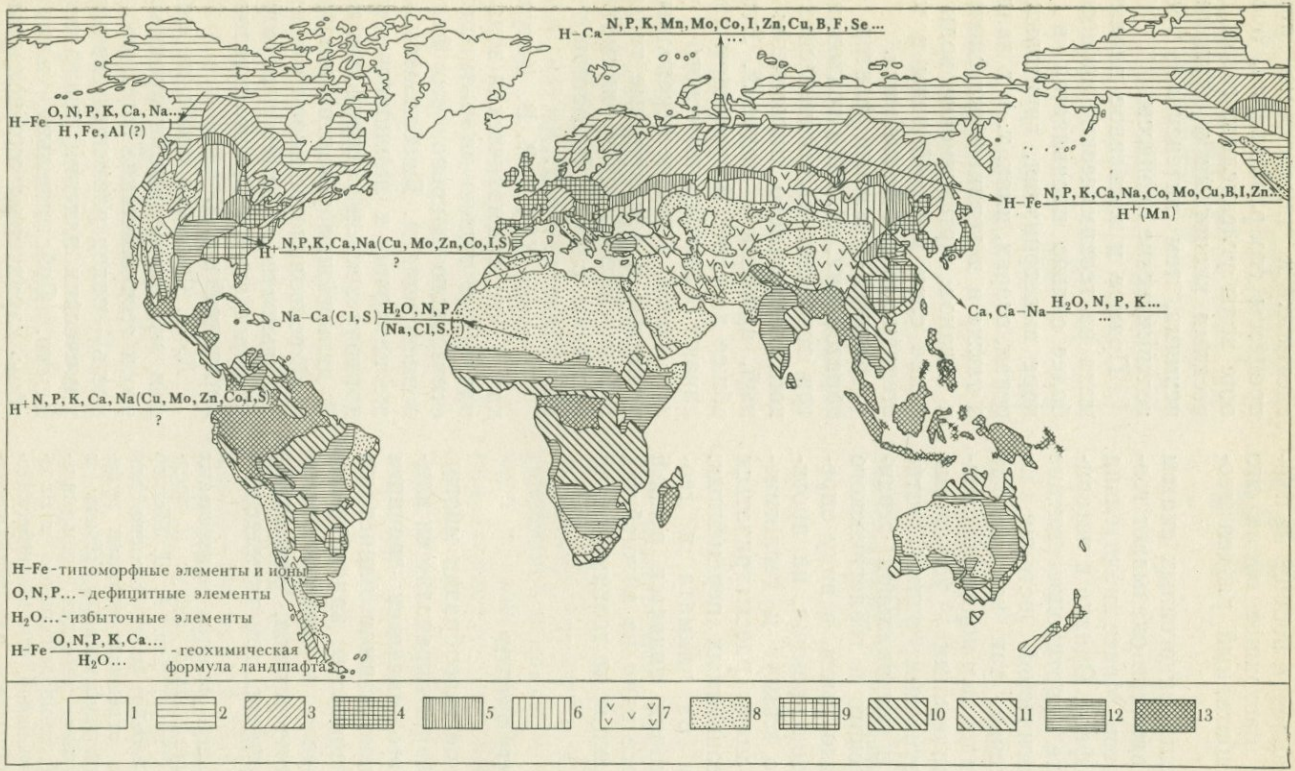



Рис. 95. Важнейшие типы ландшафтов с ведущими, дефицитными и избыточными элементами:

*1* — арктические пустыни, *2* — тундры и лесотундры, *3* — таежные ландшафты и ландшафты смешанных лесов, *4* — ландшафты широколиственных лесов, *5* — лесостепные ландшафты, *6* — степи, *7* — горные степи, лесостепи, луга, *8* — полупустыни и пустыни, *9* — влажные субтропики, *10* — ландшафты муссонных лесов, *11* — средиземноморские ландшафты (лесные и кустарниковые), *12* — субтропические степи, саванны, редколесья, *13* — влажные тропики

мерности выражены в ландшафтах материков (рис. 95).

Хотя основная причина зональности — климат, зоны растительности, почв, кор выветривания, грунтовых вод не всегда совпадают друг с другом, так как на размещение этих биокосных систем оказывает влияние и геологический фактор. Чем ближе данная система к земной поверхности, тем сильнее она зависит от климата и слабее от геологического строения. Поэтому особенно четко зональность выражена в размещении растительного и почвенного покрова (почвенно-растительные зоны).

Зоны коры выветривания и континентальных отложений значительно шире соответствующих почвенных и растительных зон. Так, в пределах распространения карбонатной коры выветривания умещаются черноземная, каштановая, бурая и сероземная почвенные зоны.

Зональность грунтовых вод местами сильно затушевана влиянием геологических условий. Зональность наблюдается и в химическом составе речной воды, и в составе многих продуктов гипергенеза.

## ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКТОР

На размещение биокосных систем материков большое влияние оказывают химический состав пород, тектоника, вулканизм и другие составляющие геологического фактора. Их роль возрастает с глубиной. Наименее значительна она в почвах, больше в коре выветривания и грунтовых водах и еще больше в глубоких горизонтах литосферы. Но и на земной поверхности в одних и тех же климатических условиях гипергенные процессы в гранитоидах, базальтах, известняках, сланцах, соленосных и других породах протекают по-разному. Однако различия проявляются на фоне общих закономерностей, обусловленных климатом. Реже в ландшафтах геологический фактор является ведущим, например в размещении зон окисления сульфидных месторождений. И во влажных тропиках, и в пустыне выветривание сульфидных руд приводит к развитию сернокислого процесса. Размещение сернокислой коры выветривания подчиняется и зональности, но она действует на фоне более общих геологических закономерностей, определяющих размещение складчатых поясов и сульфидных руд.

Осадкообразование в морях и океанах также зависит от многих геологических причин, которые детально охарактеризованы в литологии и палеогеографии. Отметим связь осадкообразования с геологическим строением и рельефом области сноса, тектоникой морского дна, подводным вулканизмом (вулканогенно-осадочный литогенез) и т. д.

Геологический фактор полностью контролирует пространственное размещение эндогенных рудных провинций. Важной особенностью многих из них является накопление одних и тех же металлов на протяжении почти всей геологической истории. Такие металлы В. И. Смирнов предложил называть *типоморфными* (для данной провинции). Для Кавказа, например, типоморфны медь, молибден и отчасти полиметаллы: медные и молибденовые месторождения формировались здесь в каледонскую, герцинскую, киммерийскую и альпийскую эпохи.

В Забайкалье и Приморье типоморфно олово, на Северо-Востоке — олово и золото, на Урале — железо. Причины такой специализации отдельных регионов до сих пор полностью не выяснены. Отмечается роль первичной неоднородности мантии, ассимиляции более древних месторождений и т. д. Интересно с этих позиций высказывание А. А. Саукова о том, что

«если вертикальную неравномерность распределения вещества Земли между геосферами можно в значительной мере объяснить действием сил гравитации, то для объяснения неоднородности состава земной коры в горизонтальном разрезе, по-видимому, нельзя обойтись без учета процессов гипергенной дифференциации элементов»[1].

Многовековый опыт поисков руд показал, что эндогенные месторождения нередко вытягиваются в пояса, простирающиеся на сотни и тысячи километров. Примером может служить «Великий серебряный пояс» на западе обеих Америк, отмеченный месторождениями серебра и других металлов. Он является частью еще более грандиозного Тихоокеанского рудного пояса. Классические труды С. С. Смирнова, Ю. А. Билибина и их многочисленных последователей позволили установить геологические закономерности размещения подобных поясов. Возникла самостоятельная геологическая наука о региональной металлоносности — *металлогения*, которая развивается в основном на общегеологической (тектонической) базе. Одна из задач региональной геохимии — освоение достижений металлогенической науки, анализ их с геохимических позиций.

Ю. А. Билибин считал, что фанерозойские подвижные пояса проходят в своем развитии ряд стадий — начальную, раннюю, среднюю, позднюю и конечную. Начальные и ранние стадии знаменуют собственно геосинклинальный этап (прогибание); для средней стадии характерно формирование складчатого пояса, т. е. инверсия геосинклинали, орогенез; для поздних и конечных стадий — консолидация, резкое преобладание разрывных нарушений, восходящие движения. Для многих поясов характерны также тектономагматическая активизация и неотектоническая стадия. С развитием подвижных поясов закономерно связана эволюция магматизма (от основного к кислому и щелочному) и эндогенного рудообразования. По Билибину, с ранними этапами развития поясов связано 100% ресурсов платины, хрома, титана, ванадия, 90% никеля, со средними и поздними — 100% ресурсов олова, вольфрама, лития и бериллия, 76% золота. Билибин рассматривал свои построения лишь как общую схему и ее дальнейшее развитие видел в выделении металлогенических типов складчатых областей (А. Д. Щеглов). Следует также учитывать, что каждый минеральный комплекс проявляется наиболее интенсивно лишь в определенных структурных зонах — частях складчатого пояса.

Одновременно с концепцией об эволюции подвижных поясов и в значительной степени в дополнение к ней развиваются идеи о блоковом строении земной коры и большой роли разломов в металлогении. По геологическим и геофизическим данным, разломы характеризуются различной глубиной заложения. Они могут распространяться на осадочную толщу, гранитный слой, на земную кору в целом, проникать в верхнюю мантию.

Особое внимание привлекают глубинные разломы, корнями уходящие в верхнюю мантию. Их протяженность измеряется сотнями и даже тысячами километров при ширине в десятки километров и времени существования, измеряемом геологическими периодами и эрами. Через зону глубинного разлома осуществляется связь верхней мантии и глубоких частей земной коры с поверхностью. В зонах глубинных разломов развиваются магматизм и гидротермальные процессы, к ним приурочены многие рудные пояса. Некоторые глубинные разломы имеют планетарный характер, являются «сквозными», т. е. секут различные

[1] Геохимия. М., 1966, с. 414.

структуры земной коры, захватывают материки и океаны («линеаменты»).

Примером может служить зона активизации, простирающаяся на несколько тысяч километров через всю Западную Африку от Гвинейского залива до Средиземного моря, пересекающая породы различного возраста — от архея до палеозоя. На всем протяжении для нее характерны мезозойские массивы щелочных гранитоидов, обогащенные редкими элементами, вольфрамом, оловом и т. д.

На континентах подобные глубинные разломы нередко завуалированы и выявляются с большим трудом космическими съемками и другими методами. По М. А. Фаворской и И. Н. Томсону, с такими разломами — «рудоконцентрирующими структурами» — связаны крупнейшие рудные месторождения.

Следовательно, для понимания геохимического своеобразия конкретной рудной провинции необходимо учитывать все особенности ее геологического развития, включая историю складчатых поясов, особенности блоковой тектоники (в том числе роль глубинных разломов), явления текто-магматической активизации, эволюцию климата, рельефа и т. д.

Регионально-геохимические исследования обычно проводятся отдельно для тектоносферы и биосферы. Примером геохимического изучения тектоносферы могут служить работы В. В. Иванова, Г. М. Мейтува и других исследователей в Восточном Забайкалье.

В. А. Обручевым и его последователями было установлено широкое распространение блоковой тектоники в Забайкалье. Работы последних лет показали, что одни блоки в течение палеозоя и мезозоя испытывали преимущественно поднятия, другие — прогибание. Выделяются и такие блоки, которые в палеозое преимущественно поднимались, а в мезозое прогибались, и наоборот. С характером развития блока во многом связана и его рудоносность. Так, оловянные и вольфрамовые месторождения приурочены к областям, устойчиво прогибавшимся в доюрское время и поднимавшимся в мезозое. Флюоритовые месторождения характерны для областей палеозойского и мезозойского воздымания.

Геохимические особенности изверженных пород Забайкалья также зависят от истории геологического развития региона. С мезозойскими поднятиями связаны более кислые породы. Они обогащены Li, Be, Ta и W. В районах мезозойских депрессий характерны V, Cr, Co, Ni (в прогибах сконцентрировано около 70% основных и средних эффузивов).

Геохимическое своеобразие отдельных районов Забайкалья контролируется различиями в строении земной коры: районам современных поднятий соответствует большая мощность земной коры, причем гранитный слой увеличивается, а базальтовый — уменьшается.

Интересны и важны в поисковом отношении закономерности региональной геохимии минералов. Например, в пределах зоны оловянно-вольфрамовой минерализации от ее центра к периферии в биотите увеличивается содержание V, Cr, Co, Ni, Cu, Zr, Ba, Mo и уменьшается Li, Rb, Cs, Ta, Be, Sr, Zn и Pb. Изменяется содержание элементов-примесей в полевых шпатах и кварце.

В. В. Иванов установил в Восточном Забайкалье пять геолого-геохимических типов эндогенных рудных районов (при их выделении особое внимание было обращено на тектонические движения в предрудное время) (табл. 22).

Ценные исследования по региональной геохимии выполнены также на Дальнем Востоке (И. Н. Говоров,

Таблица 22. Основные геолого-геохимические типы эндогенных рудных районов (по В. В. Иванову)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Предрудные | Поднятия | Ta Sn Mo Li Rb Cs Tl Ga Hf | Sn Pb Zn Cu Bi Ag Re Ge Cd | Al Zr Nb Ta Ga Co Ni Pt |
| | | Nb, W, F, Be, Sc, Y, Bi, As, In, Ge, TR, U — Терригенные с редкометально-гранитным (гранитоидным) оруденением литофильно-халькофильного типа. Сиалический тип | W, Au, Mo, F, As, Be, In, Co, Te, Se, Hg, Y, V — Терригенно-карбонатные с редкометально-сульфидно-гранитоидным оруденением литофильно-халькофильного типа. Сиалический тип | P, Ti, Sr, TR, Be, Ru, Os, Ir, Rh, Cu, Zn, Se, Te, Pd, Pb, Tl, U — Сквозь структурные наиболее глубинные зоны с редкометальным оруденением щелочно-литофильного типа. Щелочной тип |
| | Прогибы | Pb Zn Sb Hg As Ag Ge Tl | Fe Cr Ti V P Ir Os Ru As Sc Ge | |
| | | Cu, Ba, Mg, Au, Co, Ni, Ga, Cd, Sr, Te, Se, V — Карбонатно-терригенное с сульфидно-сульфосольно-базитовым оруденением халькофильного типа. Фемический тип | Cu, Ni, Co, Pt, Pd, Rh, Au, Ag, Se, Te, Bi, Tl — Эффузивные и карбонатно-эффузивные с сульфидно-базит-гипербазитовым оруденением сидерофильного типа. Мафический тип | |

В. Г. Моисеенко), на Украине (Б. Ф. Мицкевич, О. В. Зинченко и др.), в Белоруссии (К. И. и В. К. Лукашевы, В. А. Кузнецов и др.), на Алтае (Н. Н. Амшинский, Ю. Г. Щербаков) и в других регионах.

Важное значение для развития региональной геохимии имеет новая теория глобальной тектоники или тектоники плит, которая воскрешает идеи А. Вегенера (1912) и других «мобилистов» о дрейфе материков. Одно время отвергнутый большинством геологов дрейф материков получил подтверждение при изучении срединно-океанических хребтов и других структур океанов. В отличие от Вегенера сторонники новой концепции оперируют понятием о плитах мощностью около 100 км, включающих в себя не только блоки земной коры, но и верхнюю мантию (до астеносферы). Плиты, по их мнению, состоят из участков материковой и океанической коры. Они двигаются по поверхности астеносферы и проходят за геологическое время большие расстояния. Как и в концепции Вегенера, дрейфом плит объясняются палеоклиматические изменения (следы тропических ландшафтов в ныне умеренном поясе, следы оледенения в современных тропиках и т. д.), сходство флоры и фауны удаленных друг от друга материков. Как и Вегенер, представители новой концепции утверждают, что Африка и

Южная Америка некогда представляли единый материк и только раздвигание плит, начавшееся около 100 млн. лет назад, отъединило их друг от друга.

Согласно новой теории в рифтовых зонах срединно-океанических хребтов происходит подъем расплавленного вещества мантии, выплавление из него базальтов, формирование тонкой океанической коры (5—7 км). Вместе с подстилающей верхней мантией литосферная плита движется в латеральном направлении к зонам сжатия («зоны Заварицкого-Беньоффа»), где происходит ее столкновение с другой литосферной плитой и «засасывание» в мантию. На таких участках формируются гранитные магмы, образуются континентальные коры, происходит складчатость, горообразование. С позиций теории тектоники плит Красное море представляет собой начальный этап формирования океанической коры, Атлантический океан — пример значительного расхождения плит. Реликтом былого океана Тетиса является Средиземное море. Следовательно, вещество складчатых поясов претерпело значительное латеральное перемещение, оно аллохтонно.

Как видим, теория дрейфа плит развивает представление о круговороте веществ, связывающем земную кору и мантию, выделяет не только вертикальную миграцию (в рифтовых зонах срединно-океанических хребтов и зонах Заварицкого-Беньоффа), но и горизонтальную миграцию (движение плит по поверхности астеносферы). И, хотя в построениях ее много неясного и даже противоречивого, она объясняет огромный массив фактов, в том числе полученный за последние 10—20 лет (молодость и растекание дна океанов в районе средино-океанических хребтов, различия в намагниченности пород и др.). Становятся понятными причины геохимического сходства ряда удаленных районов, например Южной Америки и Африки. Выводы новой теории имеют большое значение для прогнозирования месторождений полезных ископаемых.

В качестве общего вывода о факторах регионально-геохимической дифференциации отметим, что они в основном имеют геофизический в широком смысле характер — определяются интенсивностью солнечного излучения, движением водных и воздушных масс (климат), составом горных пород, строением земной коры, в частности, разломной тектоникой.

## ГЛАВА 17
## ГЕОХИМИЧЕСКОЕ РАЙОНИРОВАНИЕ И КАРТИРОВАНИЕ

Геохимическая неоднородность земной коры обусловила необходимость разработки понятий о территориальных геохимических единицах, к которым в первую очередь относится *геохимическая провинция.* По А. Е. Ферсману, провинция — это геохимически однородная область с определенной ассоциацией элементов. А. А. Беус предложил более развернутое определение геохимической провинции. Он пишет, что «под термином «геохимическая провинция» понимаются крупные структурные элементы земной коры, характеризующиеся общими чертами геологической и геохимической эволюции, отраженными в химическом составе слагающих их геологических комплексов, а также эндогенных и экзогенных рудных и нерудных концентраций химических элементов» [1].

[1] *Беус А. А., Григорян С. В.* Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. М., 1975, с. 19.

Понятие о геохимической провинции не связано со строго определенными размерами, но это достаточно крупные территории, примером которых, по Ферсману, могут служить Балтийский щит, Девонское плато северо-запада Русской платформы, Среднее Поволжье («Пермское море и суша»), Московский каменноугольный бассейн, Крым и Главный Кавказский хребет, Украинский кристаллический щит.

А. Е. Ферсман предложил также выделять геохимические пояса (аналоги металлогенических поясов), геохимические поля (геохимический шельф), геохимические щиты, геохимические узлы и другие территориальные единицы. Так как главными факторами регионально-геохимической дифференциации являются климат и геологическая история, то границы геохимических территориальных единиц в большинстве случаев являются не особыми «геохимическими границами», а петрографическими, тектоническими, геоморфологическими, климатическими и прочими границами. Поэтому геохимические провинции часто выделяются на основе негеохимических методов, но изучение выделенного пространства проводится методами геохимии (распределение элементов и т. д.). Это и дает основание говорить о геохимической провинции. Например, существует геологическая (тектоническая) провинция Балтийского щита, но можно говорить и о геохимической провинции Балтийского щита, если иметь в виду региональные кларки элементов на данной территории, закономерности миграции и концентрации элементов. В подобных случаях вполне можно говорить и о геохимической характеристике конкретных щитов, платформ, складчатых поясов, т. е. о характеристике единиц тектонического, петрографического районирования и др. Аналогичные заключения можно сделать и относительно биогеохимических, гидрогеохимических, ландшафтно-геохимических и других провинций, так как часто речь идет о геохимической характеристике территориальных единиц, выделенных на основе негеохимических методов (почвенные зоны, артезианские бассейны и т. д.).

Однако нередко геохимические исследования позволяют провести совершенно новые границы, и в этом случае геохимическая провинция не будет точно соответствовать территориальным обособлениям, выделяемым на основе других критериев.

Если термин «геохимическая провинция» получил широкое распространение, то логическая система геохимических территориальных единиц в целом еще не разработана. Предложенные Ферсманом другие единицы не получили широкого применения. Вероятно, необходимы две системы понятий и терминов: одна для физико-химических (гидротермальных, магматических систем) и другая для биокосных систем. Для биокосных систем намечается такая последовательность: геохимический пояс — геохимическая зона и подзона — геохимическая провинция — геохимический район. Металлогенисты предлагают сходные градации для эндогенных рудоносных территорий. Так, А. Д. Щеглов выделяет: 1) планетарный металлогенический пояс, 2) металлогеническую провинцию (область), 3) рудный (металлогенический) пояс, 4) металлогеническую зону (район), 5) рудную зону (район).

Возможно, что градации металлогенистов применимы и при геохимическом районировании. Во всяком случае, понятие «металлогеническая провинция» довольно близко к «геохимической провинции». Согласно А. Д. Щеглову, к металлогеническим провинциям относятся крупные рудоносные территории, для которых ха-

рактерны определенные типы полезных ископаемых и формирование которых связано с определенным типом тектонического режима.

В складчатых областях СССР А. И. Семеновым и другими исследователями было выделено семь типов металлогенических провинций:

1. Ультраметаморфический фемический тип (железо, золото, титан, медь, никель, слюда). Балтийский, Украинский, Алданский щиты.

2. Метаморфический сиалическо-фемический (байкальский) тип (золото, титан, медь, мусковит).

3. Фемический (уральский) тип (железо, хром, платина, никель, медь).

4. Сиалическо-фемический или казахстанско-алтайско-саянский тип (железо, титан, золото, медь, фосфор, ванадий).

5. Фемическо-сиалический (тяньшаньский) тип (свинец, медь, серебро, вольфрам, золото).

6. Сиалический (дальневосточный) тип (золото, олово, вольфрам, бор).

7. Щелочно-фемический сиалический (таймырский) тип (свинец, цинк, ртуть).

Использование геохимических принципов при выделении металлогенических провинций в данном случае несомненно. Классификация А. И. Семенова и других положена в основу металлогенического районирования СССР (1974), хотя против нее и возражают некоторые металлогенисты.

Несколько особняком стоит предложенное А. Е. Ферсманом понятие «геохимический узел» — район пересечения двух или нескольких разнородных систем, важный центр минерального сырья. Примером может служить Кольский узел, по Ферсману, образовавшийся в результате наложения на архейский щит процессов тектонической-магматической активизации. В результате сформировалась разнообразная и практически важная ассоциация элементов — Fe, Ti, Ni, Cu, S, P, Al, Na, Zr, F, Cl и т. д.

Для Донецко-Криворожского узла характерно сочетание железа, угля, ртути, солей и других ископаемых. Ферсман выделил также Кузнецко-Минусинский, Урало-Иртышский, Среднеазиатский и другие геохимические узлы. Во многих случаях они совпадают с областями тектонико-магматической активизации.

Если территориальные единицы часто выделяются на основании косвенных (негеохимических) признаков, то характеристика геохимических единиц основана на специфических геохимических показателях. Для этого используются региональные и локальные параметры распределения химических элементов, которые могут существенно отличаться от глобальных параметров — кларков. Так, среднее содержание лития в гранитах земного шара составляет $3{,}8 \cdot 10^{-3}\%$, в гранитах Украинского кристаллического щита — $4 \cdot 10^{-3}$, в гранитах Восточного Забайкалья — $9 \cdot 10^{-3}\%$.

Важной регионально-геохимической характеристикой является и кларк концентрации $KK$ элементов в породах и рудах данной провинции. Для гранитов Украинского щита $KK$ лития, например, равен 1,05, а для гранитов Забайкалья — 2,36. Ценную информацию несут различные мультипликативные показатели. Например, Э. Г. Ишевская для Корсунь-Новомиргородского плутона использовала следующий мультипликативный показатель:

$$\frac{KK\,(\mathrm{Zr} \cdot \mathrm{Y} \cdot \mathrm{Nb} \cdot \mathrm{U} \cdot \mathrm{Yb} \cdot \mathrm{Be})}{KK\,(\mathrm{V}^2 \cdot \mathrm{Ni}^2 \cdot \mathrm{Ag}^2)}$$

С его помощью в пределах плутона удалось выделить разности гранитов, показать резкое отличие данного плутона от Кировоградско-Житомирского

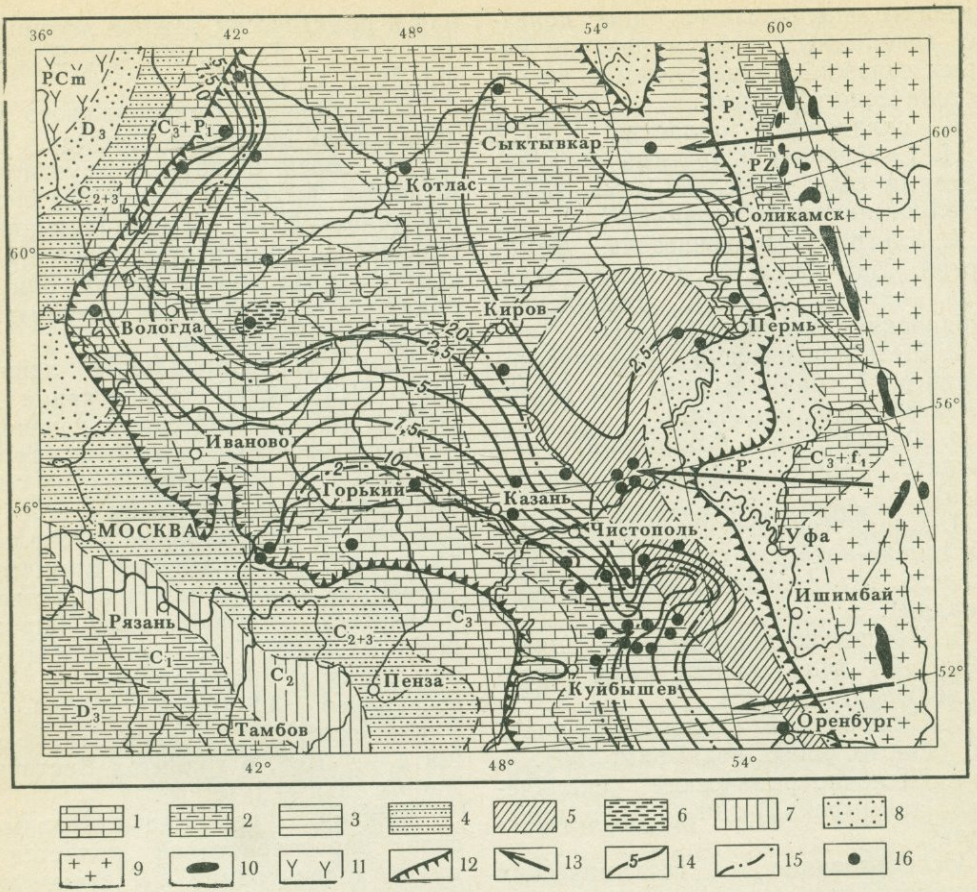



Рис. 96. Схематическая карта распределения магния в нижнеказанских карбонатных отложениях Русской платформы (по А. Б. Ронову):

*1* — известняки и доломиты, *2* — известняки и доломиты с подчиненными прослоями обломочных пород, *3* — чередование морских карбонатных и обломочных пород, *4* — известняки с прослоями красноцветных обломочных пород, *5* — чередование морских и континентальных (красноцветных) обломочных пород и подчиненных прослоев известняков, *6* — глины с подчиненными прослоями песков, *7* — пески и глины, *8* — континентальные (красноцветные) обломочные породы, *9* — граниты, зеленокаменные, метаморфические и осадочные породы палеозоя и докембрия Урала, *10* — палеозойские основные и ультраосновные интрузии, *11* — докембрийские породы Балтийского щита, *12* — береговая линия, *13* — вероятное направление стока речных вод и переноса обломочного материала, *14* — изолинии Mg в карбонатах (в %), *15* — изолинии отношения Ca/Mg, *16* — точки, охарактеризованные химическими анализами

комплекса (значения показателей колебались в миллион раз).

Выделение в пределах определенного пространства геохимических территориальных единиц разных рангов получило наименование *геохимического районирования.* Оно имеет важное практическое значение, используется при прогнозировании и поисках рудных месторождений, при медико-геохимической оценке территории, решении других прикладных задач. Чаще всего задача районирования решается на основе геохимического картирования.

Принципиальные основы геохими-

ческого картирования были разработаны А. Е. Ферсманом в начале 30-х годов. В дальнейшем вопросами картирования занимались многие геохимики. Особенно большое значение имели работы по геохимическим поискам полезных ископаемых, которые сопровождались массовым составлением особой разновидности детальных геохимических (металлометрических) карт. В последние десятилетия расширились работы по геохимическому картированию с прогностической целью на отдельные виды полезных ископаемых. Разновидностью геохимических карт являются биогеохимические, гидрохимические, гидрогеохимические, газогидрогеохимические, ландшафтно-геохимические и другие карты.

В соответствии с общей методологией геохимии геохимические карты разделяются на три основных типа: карты элементов и их ассоциаций, карты систем и карты процессов. Каждый тип карт может составляться в разных масштабах: от глобальных до региональных и локальных. Известны геохимические карты в масштабе 1 : 20 000 000 (например, для территории СССР) и 1 : 2 000 (для участков отдельных рудных и аномальных полей).

Образцом региональных карт первого типа может служить литолого-геохимическая карта распределения магния в нижнеказанских карбонатных отложениях Русской платформы (рис. 96). Карта выявила основную закономерность: рост содержания магния в породах по мере удаления от Уральского хребта. В восточной части казанского моря воды опреснялись реками, текущими с Урала, и там в прибрежной зоне в основном осаждался кальцит. В западную часть моря пресные воды не поступали; морская вода в условиях аридного климата сильно испарялась и осаждался доломит. Помимо изолиний содержания элементов в породах ценную информацию на картах такого типа несут изолинии различных отношений — Ca/Mg, Ca/Sr, $Fe^{3+}$/Al, Ni/Co и т. д.

Мелкомасштабные «элементные» карты составляются и с поисковыми целями. Так, в Замбии составлена карта распределения меди в донных осадках в масштабе 1 : 1 000 000. Изучена площадь в 200 000 км², причем 1 проба приходилась почти на 200 км² (А. Левинсон).

Значительное распространение получили прогнозные геолого-геохимические карты средних масштабов — от 1 : 200 000 до 1 : 50 000. Их задача — расчленить изучаемую площадь на участки по типам геохимической специализации. С этой целью проводится площадное геохимическое опробование коренных пород. Подобные работы получили распространение на Украине, в Забайкалье, Казахстане и других рудных районах. Массовый характер опробования позволяет использовать статистические методы и выделять на этой основе рудоконтролирующие и рудолокализующие структуры, потенциально рудоносные геологические комплексы, зоны, фации, метасоматиты, ореолы, расчленять массивы изверженных пород и т. д. Важное значение приобрела математическая обработка данных на ЭВМ с установлением различных оценочных параметров, в том числе мультипликативных показателей.

Для условий Дальнего Востока методика составления геохимических карт масштаба 1 : 50 000 разработана в Ленинградском горном институте Ю. Н. Капковым, Е. М. Квятковским и В. И. Яковлевым. Они предлагают на геологическую основу наносить ведущие элементы отдельных формаций, характерные для них кларки концентрации, различные статистические параметры.

Значительное распространение гео-

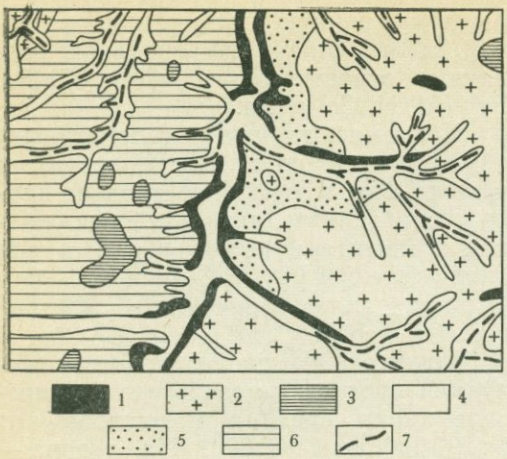



Рис. 97. Районирование холмисто-увалистого таежного низкогорья по условиям геохимических поисков (по Т. Тайсаеву):

*открытые районы: 1* — останцовые горы и обрывистые склоны врезанных речных долин с геохимическими реликтами — корами выветривания, зонами выщелачивания и омарганцевания разломов; на обнаженных участках — визуальные поиски и поиски по первичным ореолам; на участках с маломощным чехлом (0,5—1,5 м) склоновых отложений — поиски по вторичным ореолам рассеяния; *2* — плоские водоразделы и пологие склоны, закрытые элювиальными и солифлюкционными отложениями мощностью от 1,5 до 2,5 м; сочетание открытых и неглубоко погребенных и ослабленных ореолов; поиски по вторичным ореолам рассеяния; на склонах — отбор проб с глубины 0,4—1,5 м из копушей, шпуров, горных выработок; *полузакрытые районы: 3* — верховые болота и озера; неглубоко погребенные ослабленные ореолы, наложенные ореолы в торфах, торфометрические и гидрогеохимические поиски; *4* — заболоченные склоны и днища речных долин и падей, закрытые склоновыми и аллювиальными отложениями мощностью от 3 до 5 м; резкоослабленные и неглубоко погребенные ореолы; на геохимических барьерах — в торфах и железистых осадках наложенные ореолы молибдена, мышьяка и т. д.; гидро- и биогеохимические поиски, опробование железистых осадков; *закрытые районы: 5* — площади развития неоген-четвертичных песков, галечников мощностью от 3 до 10—30 м; месторождения и их вторичные ореолы погребены; глубинные геохимические поиски, выборочно-биогеохимические; *6* — мел-палеогеновые терригенные отложения, перспективные на осадочные руды и фосфориты мощностью 50—100 м и более; по заболоченным распадкам вблизи оруденения характерны наложенные солевые ореолы молибдена; месторождения, связанные с породами кристаллического фундамента и глубоко погребенные; *7* — железистые осадки на кислородном барьере в болотах

химическое картирование в масштабе 1 : 50 000 получило в Центральном Казахстане (И. В. Орлов, В. Н. Казмин). На таких картах отражают фоновые и аномальные содержания элементов в коренных породах, показывают ореолы рассеяния, выявленные литохимической съемкой, другие геохимические показатели.

Детальные литохимические карты составляются при геохимических поисках в масштабе 1 : 50 000 — 1 : 10 000. Особенно подробные карты составляются для отдельных аномальных полей.

На втором типе геохимических карт показывают размещение различных систем, для которых прямо на карте или же в условных обозначениях приводят геохимические характеристики. Образцом таких карт могут служить ландшафтно-геохимические карты. На них изображается размещение ландшафтов с геохимическими показателями и формулами. Ко второму типу относятся также многие гидрогеохимические, гидрохимические и другие карты.

Особую группу карт второго типа составляют карты районирования территории по условиям геохимических поисков, по медико-геохимической ситуации и т. д. (рис. 97). На таких картах выделяют районы, однородные по условиям решения практических вопросов, а в условных обозначениях приводят геохимические характеристики каждого района и условия поисков руд, профилактики различных биогеохимических эндемий и т. д.

На геохимических картах третьего типа показывают размещение конкретных геохимических процессов. По своей сущности и методике составления они часто близки к картам второго типа. Примером этих карт могут служить карты типов засоления, кислотности почв и др.

# VII

# ГЕОХИМИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Учение о полезных ископаемых не может дольше оставаться в циклах наук чисто геологических и должно быть связано с науками геохимическими.

*А. Е. Ферсман*

## ГЛАВА 18
## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Геохимическое изучение месторождений должно проводиться в тесном контакте с другими геологическими исследованиями, быть связано с наукой о рудных месторождениях, минералогией, стратиграфией, тектоникой, литологией, петрографией, геоморфологией и т. д.

Геохимия рудного месторождения — это *история концентрации и рассеяния химических элементов в пространстве его рудного поля.*

Геохимическая характеристика рудного месторождения включает следующие важнейшие вопросы:

1. Кларки концентрации элементов на месторождении.

2. Формы нахождения элементов в рудах и ореолах.

3. Парагенные ассоциации элементов в минералах, породах, рудах, месторождениях и рудных поясах. Генезис этих ассоциаций.

4. Современные и былые геохимические процессы (обстановки) на месторождении и его рудном поле. Геохимическая зональность.

5. Геохимические барьеры.

6. Историческая и региональная геохимия месторождений.

7. Геохимические основы прогнозирования и геохимические методы поисков месторождений.

**Кларки и рудообразование.** Понятие о кларке долгое время не использовалось при анализе рудообразования. Вместе с тем оно является одним из основных при изучении геохимии рудных месторождений, так как от величины кларка во многом зависит число минералов и генетических типов месторождений, их запасы, содержание в рудах и т. д.

В табл. 23 приведены *КК* элементов в богатых рудах. Исключительно велики *КК* для ртути, золота, сурьмы. Например, при кларке ртути в лито-

Таблица 23. Кларки концентрации элементов в бедных и богатых рудах

| Кларки концентрации | Бедные руды | Богатые руды | Импульс миграции $u=\ln KK$ | Интенсивность рудообразования $P_X=\frac{u}{t}$ ($t=10^6$ лет) |
|---|---|---|---|---|
| 1—10 | Fe | Mg, K | 0—2,3 | $0—2{,}3\cdot10^{-6}$ |
| 10—100 | Mn, Co, V | Fe, Zr, Ti, Na, Ca | 2,3—4,6 | $2{,}3—4{,}6\cdot10^{-6}$ |
| 100—500 | Cu, Ni, Ta, U | Mn, V | 4,6—6,2 | $4{,}6—6{,}2\cdot10^{-6}$ |
| 500—1 000 | Pb | Cu, Ni, TR, Ge, Sr, Tl, Ba | 6,2—6,9 | $6{,}2—6{,}9\cdot10^{-6}$ |
| 1 000—10 000 | Sn, Mo, W, Au, Pt | Cr, Pb, Co, U, Ta, S, Cl | 6,9—9,2 | $6{,}9—9{,}2\cdot10^{-6}$ |
| 10 000—100 000 | Sb, Hg | Sn, W, Mo, Au, Pt | 9,2—11,5 | $9{,}2—11{,}5\cdot10^{-6}$ |
| Больше 100 000 | | Sb, Hg | >11,5 | $>11{,}5\cdot10^{-6}$ |

сфере $4{,}5\cdot10^{-6}$% в богатых ртутных рудах ее содержание достигает 4%, что и дает $KK$ 880 000. Естественно, что для элементов с высокими кларками (Fe, Mg, Al и т. д.) $KK$ не могут быть столь значительны, так как содержание элемента в руде не может превышать 100%. Для алюминия, например, $KK$ равен 5,5; для железа — 7; для магния — 4,6; кремния — 1,6 и т. д. Но и для многих редких рассеянных элементов $KK$ невелики. Например, для галлия ($K=1{,}9\cdot10^{-3}$%) $KK=5{,}2$; для церия ($K=7\cdot10^{-3}$) $KK=5{,}7$; для скандия ($K=1\cdot10^{-3}$%) $KK=10$ и т. д. Очевидно, если ртуть, сурьма, золото, олово, вольфрам и т. д. обладают большой способностью к концентрации в земной коре, то галлий, церий, скандий, индий и другие редкие рассеянные элементы концентрируются слабо. Они почти не образуют собственных месторождений, содержание их в рудах не намного выше кларка, собственные минералы отсутствуют или их число очень мало, а сами минералы крайне редки. Импульсы миграции $u$ для рудообразования, равные $\ln KK$, изменяются сравнительно в небольших пределах. Так, для ртути $u$ равен 13,7; меди — 5,98; скандия — 2,3; железа — 1,9; магния — 1. Таким образом, хотя кларки концентрации элементов в рудах колеблются в сотни тысяч раз, импульсы миграции меняются сравнительно слабо — в пределах одного порядка. Это связано с тем, что кларки концентрации входят в их формулу под знаком логарифма.

Если принять условно, что рудообразование продолжалось в течение 1 млн. лет, то интенсивность рудообразования для ртути окажется равной $1{,}37\cdot10^{-5}$, для меди — $5{,}98\cdot10^{-6}$, скандия — $2{,}9\cdot10^{-6}$ и т. д. Это означает, что на каждый грамм металла, содержавшегося в данном объеме руды, ежегодно в процессе рудообразования добавлялось $1{,}37\cdot10^{-5}$ г ртути, $5{,}98\cdot10^{-6}$ г меди и $2{,}3\cdot10^{-6}$ г скандия. Конечно, это только пример порядка величин, ибо неизвестно истинное время рудообразования. Не следует также забывать, что все построения исходят из постоянства интенсивности миграции.

Итак, несмотря на огромные различия кларков концентрации элементов в рудах, различия в интенсивности рудообразования (при равной величине времени рудообразования) сравнительно невелики и не превышают 1 порядка. Отсюда следует, что основные различия в интенсивности рудообразо-

вания определяются именно временем процесса, так как $KK$ входит в формулу $P_X$ под знаком логарифма.

Преобразуя формулу интенсивности рудообразования, можно в явной форме выразить зависимость кларка концентрации элемента в руде от $P_X$ и времени. Так как $\ln KK = P_X \cdot t$, то $KK = e^{P_X \cdot t}$

Таким образом, кларк концентрации элементов в руде является экспоненциальной функцией от интенсивности рудообразования и времени.

Минимальные содержания элементов в руде также обнаруживают связь с их кларками и химическими свойствами. Так, для черных металлов, по В. И. Смирнову, минимальное содержание в руде равно 20—25%, для цветных — 0,5—1,0%, для редких — 0,1—0,2%, для благородных — 0,0005%.

С величиной $KK$ элемента в рудах связано и разнообразие генетических типов месторождений. В природе существует много процессов, приводящих к увеличению концентрации элемента в несколько раз и мало — в десятки и сотни тысяч раз. Так, $KK$ железа в рудах близок к 7. Процессы, которые приводят к семикратному накоплению железа, осуществляются и при высоких температурах земных глубин, и на земной поверхности. Поэтому известно много генетических типов месторождений железа: железистые кварциты Курской магнитной аномалии и Кривого Рога, магматические титано-магнетитовые, скарновые контактово-метасоматические, гидротермальные месторождения, железные шляпы сульфидных руд, сидеритовые осадочные руды, остаточные латеритные руды коры выветривания ультраосновных пород и т. д.

Иные соотношения характерны для ртути, $KK$ которой в богатых рудах равен 880 000. В отличие от железа для ртути неизвестны магматические и гипергенные месторождения, руды этого металла образуются только в гидротермальных низкотемпературных условиях. Если бы промышленность использовала руды с $KK = 7$ (как у железа), т. е. содержащие $6 \cdot 10^{-5}$% ртути, то число генетических типов ртутных месторождений резко бы возросло. По этой же причине ограничено число генетических типов рудных месторождений олова, свинца, цинка и других металлов, хотя число природных тел, в которых $KK$ этих элементов близко к 10 (как у железа), весьма значительно.

Н. И. Сафронов ввел понятие *«энергия рудообразования»*. Она рассчитывается на 1 т или 1 м³ руды. Основанием для расчетов послужила идеализированная термодинамическая модель эндогенного рудообразования. По модели концентрация рудного элемента происходит по законам идеальных газов из рассеянного состояния в результате сжатия его «атмосферы». В качестве источника рудных элементов автор принимает гранитоидную магму. Им выведена следующая формула:

$$E = K \ln K,$$

где $E$ — энергия рудообразования единицы объема, $K$ — безразмерная величина, показывающая, во сколько раз «атмосфера» данного элемента сжата в единице объема руды относительно первоначальной концентрации в гранитоидах. Величина $K$ близка к кларку концентрации, т. е. чем больше $KK$, тем больше энергия рудообразования.

Из формулы интенсивности рудообразования и формулы Сафронова выводится связь энергии рудообразования $E$ и интенсивности рудообразования $P_X$:

$$E = KK \cdot P_X \cdot t.$$

Следовательно, энергия рудообразования для данного элемента равна про-

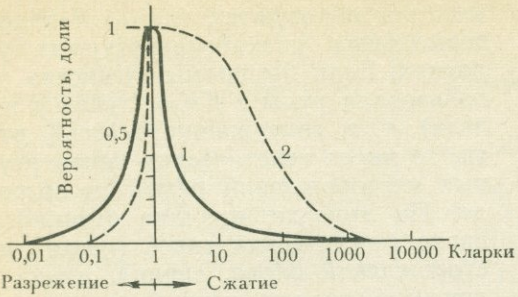



Рис. 98. График вероятности распределения энергии рудообразования (*1*) и относительных запасов олова (*2*) в зависимости от кларков концентрации олова в кварц-касситеритовых рудах (по Н. И. Сафронову)

изведению кларка концентрации его в рудах на интенсивность и время рудообразования.

Используя связи энтропии с вероятностью, Н. И. Сафронов вывел формулу вероятных запасов руд разных кондиций. Хотя предпосылки его построений достаточно условны (термодинамика идеальных газов, гранитоиды как источник металла и т. д.), полученные выводы хорошо согласуются со статистическими данными. Анализируя материалы по кварц-касситеритовым рудным месторождениям, Н. И. Сафронов пришел к следующим выводам:

1. Чем богаче руды, тем менее вероятно их образование (рис. 98).

2. Чем богаче руды, тем энергия рудообразования на единицу объема или массы руды выше.

3. Глобальные запасы руд металлов находятся в обратном отношении к их кондициям.

4. Свыше 90% запасов приходятся на долю бедных руд с содержанием металлов, близким к кларку.

При анализе рудообразования желательно не только определять энергию, затраченную на образование одной тонны руды или металла (интенсивный параметр), но и «работу рудообразования», т. е. учитывать запасы месторождения. По величине запасов месторождения обычно делят на уникальные, крупные, средние, мелкие и непромышленные (табл. 24), причем запасы, уникальные для одних металлов (например, для ртути) являются средними для других (медь, свинец) и мелкими для третьих (хром). В данном случае, несомненно, сказывается влияние кларков, так как чем меньше кларк элемента, тем менее вероятны большие запасы его.

Хорошим показателем способности элементов к концентрации в земной коре служит отношение запасов месторождений к кларку литосферы (табл. 25). Наибольшей способностью к концентрации обладают сурьма и ртуть ($n \cdot 10^8 - n \cdot 10^{11}$), которые при очень малых кларках образуют месторождения с запасами в сотни тысяч (для ртути) и миллионы (для сурьмы) тонн. Слабее концентрируются кобальт, иттровые редкие земли, платина, несколько больше — торий, тантал, церовые редкие земли и т. д.

**Запасы элементов в месторождениях и земной коре.** В месторождениях сосредоточена ничтожная часть общих запасов элементов в земной коре (табл. 26). Следовательно, для образования месторождений требуется лишь небольшая часть химических элементов, заключенных в горных породах. Естественно, что образование руд вероятнее за счет извлечения элементов из обогащенных ими пород и магм. Повышенное содержание рудных элементов в горных породах в ряде случаев служит региональным геохимическим поисковым критерием.

При изучении месторождений большое значение имеет пространственно-статистический анализ. По данным Л. Н. Овчинникова, существует прямая зависимость между кларком элемента

**Таблица 24. Запасы рудных месторождений в тоннах (по В. И. Красникову)**

| Металл | Месторождения, не имеющие самостоятельного промышленного значения | Промышленные месторождения | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | мелкие | средние | крупные | уникальные |
| Железо | $n \cdot 10^6$ | $n \cdot 10^7$ | $n \cdot 10^8$ | $n \cdot 10^9$ | $n \cdot 10^{10}$ |
| Алюминий в нефелинах и алунитах, магний в карналите | $n \cdot 10^5$ | $n \cdot 10^6$ | $n \cdot 10^7$ | $n \cdot 10^8$ | $n \cdot 10^9$ |
| Марганец, титан в коренных месторождениях, хром, алюминий (в бокситах), магний (в магнетитах) | $n \cdot 10^4$ | $n \cdot 10^5$ | $n \cdot 10^6$ | $n \cdot 10^7$ | $n \cdot 10^8$ |
| Титан (в россыпях), медь, свинец, цинк, никель | $n \cdot 10^3$ | $n \cdot 10^4$ | $n \cdot 10^5$ | $n \cdot 10^6$ | $n \cdot 10^7$ |
| Олово, вольфрам, молибден, сурьма, ванадий, цирконий, литий, ниобий, редкие земли цериевой группы | $n \cdot 10^2$ | $n \cdot 10^3$ | $n \cdot 10^4$ | $n \cdot 10^5$ | $n \cdot 10^6$ |
| Уран, торий, ртуть, бериллий | $n \cdot 10$ | $n \cdot 10^2$ | $n \cdot 10^3$ | $n \cdot 10^4$ | $n \cdot 10^5$ |
| Кобальт, тантал, серебро, висмут, редкие земли иттриевой группы | $n$ | $n \cdot 10$ | $n \cdot 10^2$ | $n \cdot 10^3$ | $n \cdot 10^4$ |
| Золото, платина | — | 0,$n$ и менее | $n$ | $n \cdot 10$ | $n \cdot 10^2$ |

и глобальными запасами его руд, запасами в отдельных провинциях, оптимальным содержанием элемента в руде. Исследования на Алтае подтвердили эту зависимость как для главных элементов руд, так и для элементов-спутников.

Из данных табл. 26 следует, что прогнозные запасы большинства металлов в месторождениях, выраженные в единицах кларков ($C_2/K$), колеблются в пределах одного порядка — $7 \cdot 10^{11}$—$7 \cdot 10^{12}$. Возможно, что «глобальная работа рудообразования», выраженная в единицах кларков, для разных элементов характеризуется близкими величинами. Это положение заслуживает дальнейшего научного анализа и позволяет предполагать, что большинство рудных месторождений имеет единый источник металлов — земную кору. Низкие величины $C_2/C_1$ и высокие $C_2/K$ для никеля и кобальта предположительно указывают на связь их месторождений с мантией.

Теоретические выводы Н. И. Сафронова находятся в хорошем соответствии с давно установленным эмпирическим обобщением: непромышленных рудопроявлений во много раз больше,

**Таблица 25. Запасы месторождений в единицах кларков (по величине отношения запасы месторождений в тоннах: кларк литосферы)**

| Элементы | Промышленные месторождения | | | |
|---|---|---|---|---|
| | мелкие | средние | крупные | уникальные |
| Sb, Hg | $n \cdot 10^8$ | $n \cdot 10^9$ | $n \cdot 10^{10}$ | $n \cdot 10^{11}$ |
| Be, Cr, Fe, Mo, Ag, Sn, Pb | $n \cdot 10^7$ | $n \cdot 10^8$ | $n \cdot 10^9$ | $n \cdot 10^{10}$ |
| Li, Al, Cr[1], Mn, Cu, Zn, Nb, Au, U | $n \cdot 10^6$ | $n \cdot 10^7$ | $n \cdot 10^8$ | $n \cdot 10^9$ |
| Mg, Ti, V, Ni[1], Zr, Ce, (TR), Ta, Th | $n \cdot 10^5$ | $n \cdot 10^6$ | $n \cdot 10^7$ | $n \cdot 10^8$ |
| Co, Y, (TR), Pt[1] | $n \cdot 10^4$ | $n \cdot 10^5$ | $n \cdot 10^6$ | $n \cdot 10^7$ |

[1] Расчет на кларки в ультраосновных породах.

Таблица 26. Количество металлов в земной коре материков (до глубины 1 км) и их общие запасы в рудных месторождениях (с учетом выработанных месторождений и прогнозных запасов [1]; по Н. И. Сафронову, 1971)

| Металл | Кларк литосферы | Запасы, т | | $\frac{C_2}{C_1}\cdot 100$ | $\frac{C_2}{K}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | в породах $C_1$ | в рудах $C_2$ | | |
| Железо | 4,65 | $2{,}1\cdot10^{16}$ | $4{,}3\cdot10^{12}$ | 0,021 | $9{,}2\cdot10^{11}$ |
| Медь | $4{,}7\cdot10^{-3}$ | $4{,}2\cdot10^{13}$ | $1{,}82\cdot10^{10}$ | 0,043 | $3{,}8\cdot10^{12}$ |
| Свинец | $1{,}6\cdot10^{-3}$ | $6{,}7\cdot10^{12}$ | $1{,}02\cdot10^{10}$ | 0,15 | $6{,}3\cdot10^{12}$ |
| Цинк | $8{,}3\cdot10^{-3}$ | $2{,}1\cdot10^{13}$ | $1{,}16\cdot10^{10}$ | 0,055 | $1{,}4\cdot10^{12}$ |
| Олово | $2{,}5\cdot10^{-4}$ | $1{,}7\cdot10^{13}$ | $5\cdot10^{8}$ | 0,003 | $2\cdot10^{12}$ |
| Вольфрам | $1{,}3\cdot10^{-4}$ | $4{,}2\cdot10^{11}$ | $1\cdot10^{8}$ | 0,024 | $7\cdot10^{11}$ |
| Молибден | $1{,}1\cdot10^{-4}$ | $1{,}2\cdot10^{12}$ | $1\cdot10^{8}$ | 0,008 | $9\cdot10^{11}$ |
| Ртуть | $8{,}3\cdot10^{-6}$ | $2{,}9\cdot10^{10}$ | $3{,}7\cdot10^{7}$ | 0,13 | $4\cdot10^{12}$ |
| Золото | $4{,}3\cdot10^{-7}$ | $2{,}1\cdot10^{9}$ | $3{,}15\cdot10^{6}$ | 0,15 | $7\cdot10^{12}$ |
| Никель | $5{,}8\cdot10^{-3}$ | $3{,}3\cdot10^{13}$ | $6\cdot10^{8}$ | 0,0018 | $1\cdot10^{13}$ [2] |
| Кобальт | $1{,}8\cdot10^{-3}$ | $1{,}2\cdot10^{13}$ | $5{,}25\cdot10^{7}$ | 0,00044 | $3\cdot10^{13}$ [2] |

[1] Числа запасов в таблице в 40—250 раз превышают запасы, учтенные на 1955 г.
[2] Расчет на кларки в ультраосновных породах.

Таблица 27. Запасы и количество месторождений различного ранга

| Автор | Порядок запасов | Рудопроявления ($n\cdot10^{м-1}$) | Месторождения | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | мелкие, $n\cdot10^{м}$ т | средние, $n\cdot10^{м+1}$ т | крупные, $n\cdot10^{м+2}$ т |
| По В. И. Красникову (1959) на основе данных о запасах | Среднее число месторождений в % для 10 металлов (Fe, Pb, Zn, W, Mo, Sb, Hg, Co, Au) | | 70 | 23 | 7 |
| | Суммарные запасы, % | 0 | 9 | 26 | 65 |
| По А. П. Соловову (1963) | Общее число в % (для СССР) | 85,75 | 12,75 | 1,75 | 0,25 |
| | Запасы, % | 0 | 22 | 32 | 46 |

чем месторождений, а среди последних средние и мелкие преобладают над крупными (табл. 27).

Главная задача поисков — обнаружение уникальных и крупных месторождений. В результате же поисков обнаруживается огромное количество рудопроявлений и аномалий.

Число рудопроявлений данного генетического типа, как правило, на порядок и более превышает число промышленных месторождений. Так, в Приуралье, Донбассе и Казахстане известны тысячи рудопроявлений типа медистых песчаников, но число промышленных объектов измеряется единицами. Не менее многочисленны рудопроявления железа, урана, цинка, свинца и других элементов. В результате поиски месторождений сильно затрудняются. Одна из главных задач, стоящих перед наукой,— отбраковка

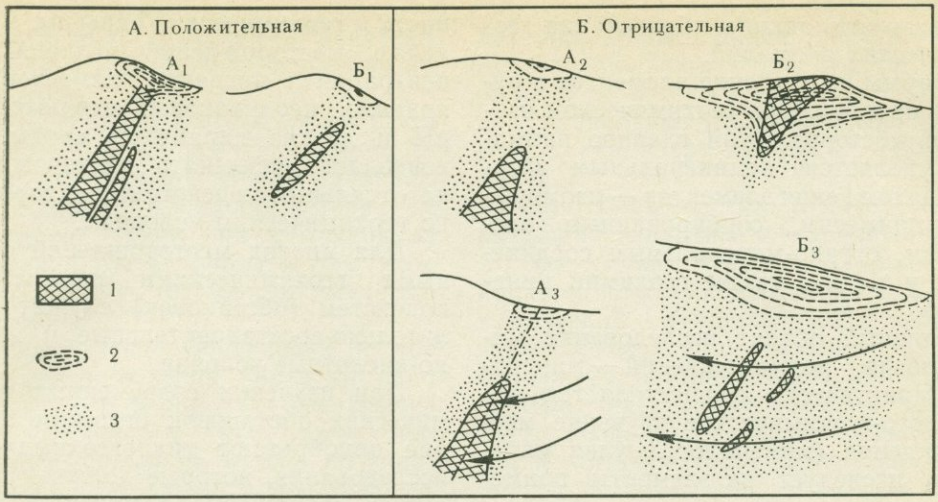



Рис. 99. Корреляция положительная (*А*) и отрицательная (*Б*) аномалий и оруденения: *1* — первичные руды, *2* — геохимическая аномалия на поверхности, *3* — первичный ореол

рудопроявлений, т. е. выявление признаков, позволяющих отличать рудопроявления от промышленных месторождений.

Не менее важна и оценка выявленных аномалий — выделение среди них объектов, отвечающих промышленным месторождениям (в первую очередь крупным).

Опыт поисков рудных месторождений показал, что наиболее интенсивная аномалия на поверхности отнюдь не всегда соответствует промышленному месторождению (рис. 99). Многие месторождения представлены на поверхности слабыми малоконтрастными аномалиями. Объясняется это тем, что миграция рудообразующих растворов при отсутствии геохимического барьера иногда приводит к рассеянию рудных элементов, к образованию большого аномального поля без каких-либо рудных тел (рис. 99, $Б_3$). Строго локализованный рудный процесс с ярко выраженным геохимическим барьером благоприятствует образованию промышленных рудных тел с небольшим первичным ореолом и поверхностной аномалией (рис. 99, $А_3$).

При разрушении рудного месторождения на земной поверхности может возникнуть весьма контрастная аномалия, не отвечающая рудному источнику (рис. 99, $Б_2$). Если эрозия и выветривание ослаблены, то рудные тела сопровождаются невыразительными аномалиями (рис. 99, $А_2$). Таким образом, в особенностях рудообразования, а также процессов разрушения месторождений заключены факторы, затрудняющие оценку аномалий. При этом возможны следующие соотношения:

1. Слабая аномалия — месторождение.

2. Контрастная большая аномалия — рудопроявление, безрудный участок.

Конечно, известна и прямая корреляция между аномалиями и оруденением (рис. 99, $А_1$), однако с каждым годом все большую роль играет оценка слабых малоконтрастных аномалий. Для разрешения этой задачи необхо-

димо изучать законы образования геохимических аномалий.

**Формы нахождения элементов в рудах и ореолах.** При геохимическом изучении месторождений главное внимание уделяется неминеральным формам нахождения элементов — изоморфным примесям, сорбированным элементам, органо-минеральным соединениям и т. д., а также геохимии минералов.

Главный объект исследования минералогии месторождений — минералы. Практически осуществляется минералого-геохимическое изучение месторождения (минералог, изучая минералы, исследует их элементы примеси и т. д.).

Исключительно характерна неминеральная форма для ореолов рассеяния, а также для некоторых типов месторождений редких элементов (германий в углях и др.).

В ряде случаев рационально говорить о подвижной (легкоизвлекаемой) форме нахождения элементов в рудах и ореолах. Использование набора различных реагентов — водной вытяжки, органических растворителей, слабых кислот и щелочей и т. д.— позволяет извлекать из руд и пород целый спектр подвижных форм.

**Парагенные ассоциации элементов.** Выявление парагенной ассоциации элементов, характерной для данного минерала, руды, месторождения, составляет одну из важнейших задач геохимии рудных месторождений. Не все парагенные ассоциации представляют практический интерес, но они все должны быть установлены, чтобы исключить возможность пропуска промышленно важных элементов. Для каждого рудного месторождения помимо парагенной ассоциации в рудах и ореолах следует выделять и запрещенные ассоциации.

**Геохимические обстановки на месторождениях. Геохимическая зональность и геохимические барьеры.** В пределах месторождений условия концентрации и миграции элементов, как правило, неодинаковы: меняются Eh, pH и другие параметры среды. Это позволяет расчленять месторождения на отдельные подсистемы, однородные по геохимическим условиям.

Для многих месторождений основными геохимическими параметрами подсистем (обстановок) служат окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия.

При изучении современных геохимических обстановок огромное значение приобретают гидрогеохимические исследования, которые должны проводиться сопряженно с минералого-геохимическими. Только такой единый комплекс исследований позволяет понять, как образуются и разрушаются рудные минералы.

Большинство рудных месторождений представляет собой трехфазную систему, состоящую из твердой, жидкой и газообразной фаз. Поэтому изучение современной геохимической обстановки должно включать и газовый анализ. Такие исследования, с одной стороны, помогают решать генетические вопросы, а с другой — внедрять в практику эффективные газовые методы поисков руд.

Многие рудные месторождения содержат органические вещества (хотя бы рассеянные), сульфиды и другие соединения — источник энергии для микроорганизмов. Поэтому воды рудных месторождений часто являются ареной их деятельности. Многие «чисто химические» реакции в действительности являются биогеохимическими, их механизм связан с деятельностью бактерий. Это в значительной степени относится к процессам окисления сульфидов, образованию серных руд, осаждению сульфидов на восстановительном барьере и т. д. В связи с этим изучение современной геохими-

ческой обстановки месторождений должно включать анализ органического вещества и микробиологические исследования.

На большинстве месторождений образование руд в настоящее время не происходит. Однако, изучая минеральные ассоциации в породах и рудах, газово-жидкие включения в минералах, химический состав пород и руд, можно восстановить былые геохимические обстановки.

Геохимические обстановки в пределах месторождений образуют закономерный ряд в породах — *геохимическую зональность*. Она может быть охарактеризована не только по типам измененных пород, но и по смене парагенных ассоциаций элементов. Особенно детально изучена геохимическая зональность эндогенных месторождений. Исследования в этой области обобщены в монографии Д. В. Рундквиста и И. А. Неженского (1975).

Много данных и по зональности первичных геохимических ореолов, изучение которых позволяет выделить надрудные и подрудные ореолы, т. е. оценить перспективность выявленного оруденения на глубину (С. В. Григорян, Л. Н. Овчинников, Э. Н. Баранов и др.).

Геохимическая зональность — важный поисковый признак. Анализ зональности необходим и для выяснения генезиса месторождений, однако нередко на одном месторождении развито несколько зональностей, накладывающихся друг на друга. Это затрудняет решение генетических вопросов. В таких случаях особенно повышается роль историко-геохимического подхода к выяснению генезиса месторождений.

При геохимическом изучении месторождений необходимо анализировать как устойчивые геохимические обстановки, так и геохимические барьеры — контакты между ними. Геохимические барьеры представляют собой самостоятельный и важный объект исследования. Концентрации элементов на месторождениях — руды, рудные минералы и т. д.— следует рассматривать как проявление определенных барьеров и анализировать их с этих позиций.

Для большинства рудных месторождений характерны вторичные ореолы рассеяния, поэтому на площади рудного поля необходимо изучать геохимический ландшафт — его почвы, коры выветривания, континентальные отложения, растения, воды, атмосферу.

При разрушении месторождений также возникают геохимические барьеры, к которым часто приурочены вторичные геохимические аномалии, являющиеся важными прямыми поисковыми признаками руд.

В результате отработки месторождений создаются искусственные геохимические обстановки, своеобразные условия миграции химических элементов. Поэтому в задачу рудничной геологической службы входит наблюдение за оптимальным геохимическим режимом отработки, рациональная организация подземного выщелачивания, предотвращение нежелательных последствий, обеспечение охраны природы и здоровья людей (исключение из водоснабжения вод с повышенным содержанием металлов, недопущение загрязнения атмосферы в результате распыления отвалов и руды и т. д.).

**Историческая и региональная геохимия месторождений и рудных провинций**. Для понимания исторической геохимии месторождений необходимо осмысливание с геохимических позиций данных тектоники, геоморфологии, палеогеографии, исторической геологии. Каждый этап геологического развития месторождения должен получить геохимическую характеристику, а геохимические особенности месторождения — геологическое обоснование.

Региональная геохимия месторож-

дений также тесно связана с геологической историей района, с металлогенией.

Сформировавшееся месторождение может быть на длительное время «законсервированным» в земной коре, но оно может и разрушаться в результате окисления, эрозии. Поэтому историческая геохимия месторождения включает и историю его разрушения, образования вторичных ореолов рассеяния. Последние процессы также характеризуются большой сложностью и многоэтапностью. Они изучаются с позиций геохимии ландшафта.

**Вопросы генезиса, прогнозирования и поисков рудных месторождений.** Итогом исследования рудного месторождения является выяснение его генезиса. Происхождение месторождения — комплексная проблема, при решении которой используются данные всех геологических наук, в том числе и геохимии.

Важнейшая практическая задача геохимических исследований — установление поисковых признаков, т. е. геохимик должен сказать, где следует искать месторождение. Особенно важно это для месторождений, не имеющих выхода на земную поверхность.

Геохимические исследования должны ответить также на вопрос, как надо искать месторождение. В решении этого вопроса главное значение приобретают геохимические методы поисков по первичным и вторичным ореолам. Данные о геохимических обстановках, парагенных ассоциациях, геохимических барьерах, исторической геохимии позволяют выяснить условия образования первичных и вторичных ореолов рассеяния, объяснить их размеры, форму, интенсивность, контрастность. На этой основе строится рациональная методика геохимических поисков. Ландшафтно-геохимическое картирование в масштабах от 1 : 50 000 до 1 : 500 000 и мельче позволяет районировать территорию по условиям геохимических поисков, наметить рациональный комплекс поисковых методов, дифференцировать каждый метод в зависимости от условий района.

При оценке аномалий также используются данные геохимии ландшафта. Только ландшафтно-геохимические карты, необходимые для таких исследований, должны быть более крупного масштаба — 1 : 5 000—1 : 25 000.

## ГЛАВА 19
## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

По термодинамическим параметрам все месторождения делятся на две большие группы: 1) *эндогенные месторождения*[1], образовавшиеся в условиях высоких температур (многие десятки градусов и выше) и, как правило, при высоких давлениях, и 2) *экзогенные месторождения*, образовавшиеся при температурах и давлениях, близких к условиям земной поверхности.

### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ЭНДОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В. В. Иванов разработал геолого-геохимическую систематику эндогенных месторождений. В основу систематики положены парагенные ассоциации элементов, направление тектонических движений, вероятный тип земной коры (континентальной, океанической и др.). Выделяется пять групп месторождений (табл. 28). С помощью статистической обработки большого количества данных установлены средние содержания

[1] Термины «эндогенные» и «экзогенные» месторождения используются нами в приведенном выше термодинамическом смысле (в них не вкладывается генетическое содержание)

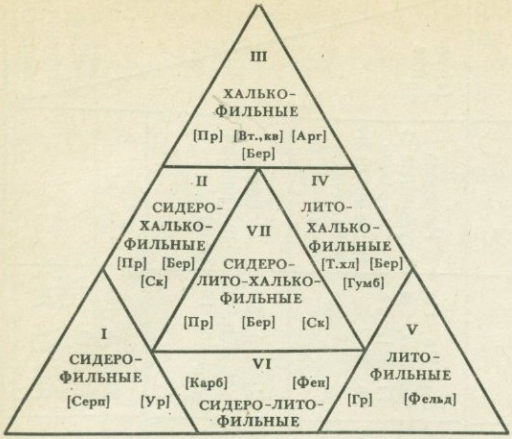



Рис. 100. Геохимическая классификация эндогенных рудных месторождений по ведущим ассоциациям рудных элементов (по Д. В. Рундквисту и И. А. Неженскому). В скобках указаны наиболее характерные сопутствующие метасоматические породы; *I—VII* — группы месторождений:

*Пр* — пропилиты, *Вт., кв* — вторичные кварциты, *Арг* — аргиллизиты, *Т. хл* — турмалин-хлоритовые метасоматиты, *Бер* — березиты, *Гумб* — гумбеиты, *Серп* — серпентиниты, *Ур* — уралиты, *Ск* — скарны известняковые, *Гр* — грейзены, *Фельд* — фельдшпатолиты, *Фен* — фениты, *Карб* — карбонатиты

рудных элементов в месторождениях отдельных групп, а также средние содержания элементов-примесей в минералах. На рис. 100 приведена группировка месторождений Д. В. Рундквиста и И. А. Неженского.

Почти каждая комплексная характеристика эндогенного месторождения наряду с описанием структуры, минералогии и других особенностей содержит сведения о его геохимии. Имеются исследования, специально посвященные геохимии отдельных месторождений.

В геохимическом отношении типы месторождений изучены неодинаково. Рассмотрим относительно лучше изученные колчеданные месторождения, относящиеся к халькофильной группе.

В рудах колчеданных месторождений преобладают сульфиды железа, с которыми ассоциируются сульфиды меди, свинца, цинка и других халькофильных элементов. Эти месторождения связаны с ранними стадиями развития геосинклиналей, с вулканическими формациями. Они часто входят в состав офиолитовых или зеленокаменных поясов, образуя прерывистые цепи, простирающиеся на сотни и тысячи километров (на Урале и др.).

Колчеданные месторождения отрабатываются для получения серной кислоты (из пирита), для добычи меди, цинка и попутного извлечения золота, серебра и других металлов.

Генезис колчеданных месторождений — предмет дискуссий. Многие исследователи считают, что колчеданные месторождения образовались в результате восходящего движения газово-гидротермальных растворов, генерированных глубинными вулканическими очагами (базальтоидный магматизм). Рудные компоненты отлагались как на путях их подъема, так и в местах разгрузки растворов на дне моря. В связи с этим различают *субвулканические гидротермальные* и *эксгаляционно-осадочные колчеданные месторождения.*

Месторождения первого класса формировались неглубоко от поверхности литосферы (сотни метров) при температуре в десятки и сотни градусов (по данным декрепитации пирита — до 600°С). Эксгаляционно-осадочные месторождения, вероятно, формировались в морской воде при температуре, не превышающей 100°С.

В. Г. Прохоров охарактеризовал геохимию среднеуральских колчеданных месторождений. Он изучил зональность микроэлементов в рудных телах и вмещающих породах, установил, что важную информацию дают отношения содержаний более подвижных элементов к менее подвижным, как, например, Cu : Zn, Pb : Zn, Pb : Cu и др. Направление, в котором растет это от-

**Таблица 28. Геолого-геохимическая укрупненная группировка эндогенных месторождений (по В. В. Иванову, 1976)**

| № группы | Группа месторождений: геохимическая | Группа месторождений: петрографическая | Типы месторождений, входящих в группу | Главные компоненты | Основные редкие и малые металлы | Глубинность эндогенных процессов, с которыми связаны месторождения (тип коры при рудообразовании) | Направленность близких к рудообразованию вертикальных тектонических перемещений |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | Литофильная | Редкометально-гранитная | Редкометальные апограниты, гранитные метасоматиты (грейзены и др.), гранитные пегматиты, кварцевые жилы | Si, K, Na, F, Sn, W, Mo | Li, Rb, Cs, Ta, Be, Sc, Hf, Ga, Ge, Tl, Bi, U, TR | Коровые, приповерхностные (материковый) | Поднятие |
| II | Литофильно-халькофильная | Редкометально-сульфидно-гранитоидная | Сульфидно- и силикатно-сульфидно-касситеритовые, вольфрамитовые, молибденитовые, фенакит-бертрандитовые, бастнезитовые, молибденит-халькопиритовые, свинцово-цинковые, золоторудные, арсенопиритовые | Si, S, Fe, Mo, Sn, W, Pb, Zn, Au, As, Cu | Bi, In, Re, Ag, Cd, Ge, Tl, Te, Se, Co, U | Коровые средних и больших глубин (материково-переходный) | |
| III | Халькофильная | Сульфидно-сульфосольно-базитовая | Сульфидные и сульфосольные медно-цинковые, медно-свинцово-цинковые, свинцово-цинковые, ртутные, сурьмяные, золото-серебряные | Ca, Mg, Fe, S, Cu, Pb, Zn, Sb, As, Hg, Ni, Sr | Ag, Re, Ge, Cd, Co, Ga, Tl, Bi, Te, Se, V | Коровые глубинные и подкоровые (переходный океанический) | Опускание |
| IV | Сидерофильная | Сульфидно-базит-гипербазитовая | Медно-никелевые, медные, медно-железорудные, ванадиево- и титано-железорудные, некоторые медно-цинковые | Fe, Mg, S, P, Ti, Cr, Cu, Ni, Co | V, Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Os, Se, Te | Подкоровые (различные) | |
| V | Щелочно-литофильная | Редкометально-щелочная | Редкометальные карбонатиты, лопаритовые, перовскитовые, бадделеитовые, гатчеттолитовые и другие руды | Al, Mg, Ca, Na, K, Ti, Fe, P | Zr, TR, Nb, Ta, Ga, Sr, Ru, Ir, Os, Pd, Pt, Be, U | | Сквозь структурные зоны |

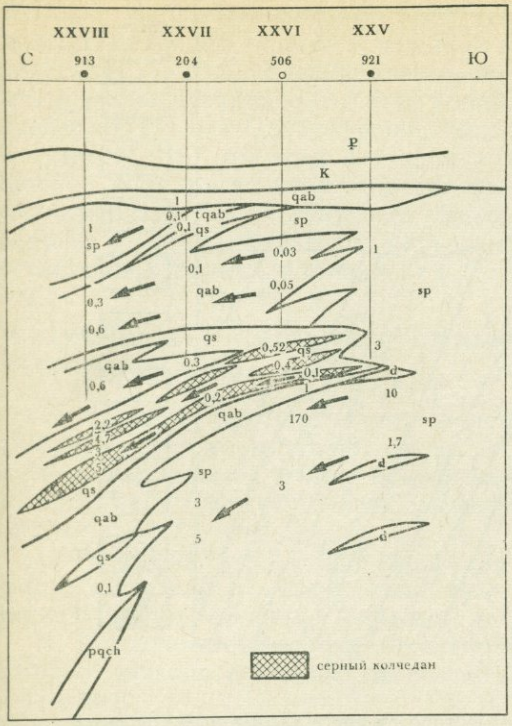



Рис. 101. Разрез через Султановское месторождение. Отношение Cu : Zn в породах. Стрелки показывают направление возрастания Cu : Zn в породах — направление движения гидротермальных растворов в полиметаллическую стадию (по В. Г. Прохорову)

ношение, характеризует пути миграции гидротермальных растворов. Анализ отношений на одном из месторождений показал, что гидротермы полиметаллической стадии двигались с юга на север, причем они дренировались через пиритные тела, образовавшиеся в предшествующую стадию (рис. 101).

На изученном В. Г. Прохоровым месторождении развита геохимическая зональность: верхние части рудных тел и их фланги обогащены более подвижными элементами — медью относительно цинка, золотом относительно серебра и т. д.

Исследования геохимии минералов показали, что в карбонатах рудных полей повышено содержание бария, марганца, железа, меди, свинца и серебра. Более поздние карбонаты обогащены барием относительно стронция, калием относительно натрия, железом относительно марганца. Эти минералы обогащены Ag и обеднены Cu. Ранние стадии карбонатов обогащены Bi, Fe, V, Cr.

Сравнение пиритов из первичных ореолов рассеяния с пиритами метаморфических пород показало, что они отличаются составом элементов-примесей. Так, наиболее высокие отношения Pb : Zn и Co : Ni характерны для пиритов золоторудных месторождений, промежуточные для пиритов из колчеданных месторождений и самые низкие — для пиритов метаморфических пород. Следовательно, изучение элементов-примесей в пиритах позволяет делать генетические выводы, оценивать ореолы рассеяния.

По Прохорову, лучше всего отвечает данным эксгаляционно-осадочная теория происхождения колчеданных месторождений. Намечается не менее двух этапов рудообразования. В первый этап на сероводородном барьере, на дне моря отлагались пластовые залежи пирита. Во второй — полиметаллический этап — толщи пирита служили сульфидным барьером для гидротермальных растворов, несущих медь, свинец и другие халькофильные элементы. Их источником были вмещающие породы, в которых формировались зоны выщелачивания. На сульфидном барьере происходила реакция замещения:

$$FeS_2 + 2Zn^{2+} \rightarrow 2ZnS + Fe^{2+}$$
$$FeS_2 + 2Pb^{2+} \rightarrow 2PbS + Fe^{2+}$$
$$9FeS_2 + 5Cu^{2+} \rightarrow 5CuFeS_2 + 4Fe^{2+} + 4S^{2-}$$

Возможность аналогичных реакций замещения была экспериментально доказана Т. Ловерингом, а В. С. Голубев расчетным путем доказал, что изобарный потенциал $\Delta Z$ при $t = 200°C$

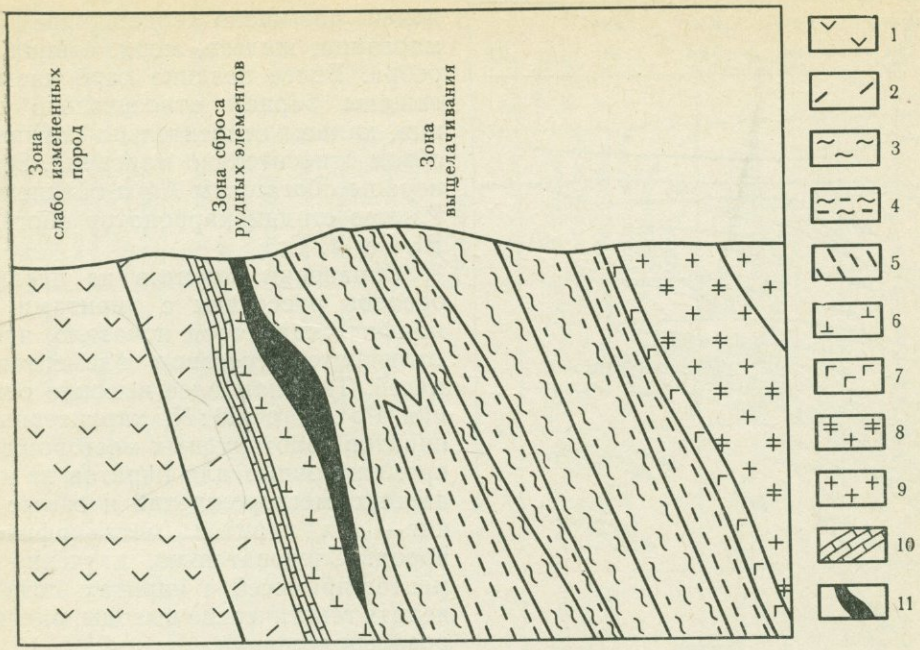



Рис. 102. Схематический разрез через колчеданное месторождение с выделением зон выноса и отложения (по В. Г. Прохорову):

*1* — порфирит андезитовый, *2* — хлорит-карбонатная порода, *3* — кварц-серицитовый сланец, *4* — кварц-серицито-хлоритовый сланец, *5* — кварц-хлоритовый сланец, *6* — кварцевый альбитофир, *7* — жильный кварцевый альбитофир, *8* — плагиогранит — порфир, *9* — плагиогранит, *10* — известняки, *11* — рудное тело

отрицателен, т. е. процесс термодинамически возможен. Пиритные толщи служили также геохимическим барьером для серебра и золота; при отсутствии геохимического барьера на пути движения гидротермальных растворов руды не образуются, возникает лишь рассеянная минерализация.

Зона выщелачивания металлов и сульфидный (пиритный) барьер установлены и на другом изученном В. Г. Прохоровым колчеданном месторождении. Расчеты показали, что в ходе метаморфических процессов из андезитовых порфиритов было выщелочено 720 тыс. т Cu, 114 млн. т Fe, 77,7 тыс. т Co и т. д. (рис. 102). Интересны следующие выводы Прохорова, имеющие не только теоретическое, но и практическое значение. Он пишет, что «первым основным фактором, определяющим перспективность района на нахождение гидротермальных месторождений с геохимических позиций, следует считать наличие зон гидротермально измененных пород с пониженным по сравнению с исходными породами содержанием рудных элементов. Второй фактор — наличие геохимических барьеров, на которых могло произойти осаждение выщелоченных металлов. Третий фактор — наличие благоприятных структурно-тектонических условий, определяющих сбор и движение гидротерм к геохимическим барьерам. Обширные поля убогой минера-

лизации являются показателем, что дальше миграция рудных элементов в растворах не шла, следовательно, породы, располагающиеся за этой зоной, бесперспективны. Одновременно можно утверждать, что если возникло обширное поле рассеянной минерализации, значит на пути движения гидротерм не было геохимических барьеров, осаждавших рудные элементы»[1].

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ЭКЗОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Экзогенные месторождения целесообразно систематизировать по типам миграции элементов. Ниже приведены четыре группы месторождений, выделенные нами на этой основе:

I. Месторождения, формирование которых связано с механической миграцией. К ним относятся россыпи.

II. Месторождения, формирование которых связано с физико-химической миграцией:

1) месторождения остаточные — элювиальные бокситы, железные и никелевые руды коры выветривания, руды редких земель в коре выветривания щелочных пород, гипс («гипсовая шляпа») и др.;

2) месторождения, руды которых отложились из вод на геохимических барьерах —

*A* — месторождения на кислородных барьерах (*A* 11, *A* 12 и др.);

*B* — месторождения на сероводородном барьере (*B* 1, *B* 3, *B* 4, *B* 6 — *B* 8 и др.);

*C* — месторождения на глеевом барьере (*C* 3 и др.);

*D* — месторождения на щелочном барьере (*D* 1, *D* 2, *D* 5, *D* 6 и др.);

*E* — месторождения на кислом барьере (*E* 4, *E* 8 и др.);

*F* — месторождения на испарительном барьере (*F* 3, *F* 4 и др.);

*G* — месторождения на сорбционном барьере (*G* 2, *G* 3, *G* 4, *G* 6, *G* 7, *G* 8 и др.);

*H* — месторождения на термодинамическом барьере (*H* 3 и др.);

*J*, *K*, *L* и т. д.— месторождения, руды которых сформировались на других типах барьеров, а также месторождения с комплексными, двусторонними и совмещенными барьерами (*B* — *G* и т. д.).

III. Месторождения, формирование которых связано с биогенной миграцией,— каустобиолиты, органогенные известняки, кремнистые породы, фосфаты и нитраты (гуано) и др.

IV. Месторождения, формирование которых связано с техногенной миграцией,— искусственные месторождения солей и др.

В геохимическом отношении экзогенные месторождения изучены неравномерно; наиболее полно освещена геохимия так называемых гидрогенных (эпигенетических) урановых месторождений.

Кларк урана в земной коре равен $2{,}5 \cdot 10^{-4}\%$, его больше в кислых ($3{,}5 \cdot 10^{-4}$) и осадочных глинистых породах ($3{,}2 \cdot 10^{-4}$), чем в основных ($5 \cdot 10^{-5}$) и ультраосновных ($3 \cdot 10^{-7}$). Это элемент биосферы, осадочной оболочки, верхов гранитного слоя. С верхней частью земной коры связано образование как экзогенных, так и главнейших эндогенных месторождений этого металла. Ведущее значение имеет осаждение урана на восстановительных барьерах — сероводородном *B* и глеевом *C*.

Кларк концентрации урана колеблется от 100 в очень бедных рудах до 10 000 в наиболее богатых. Сравнительно небольшой *КК* урана в рудах в сочетании с высокой интенсивностью его миграции и способностью к концентрации определяет множество гене-

[1] *Прохоров В. Г.* Геохимические особенности пород, руд и минералов — индикаторов колчеданных месторождений. М., 1970, с. 143.

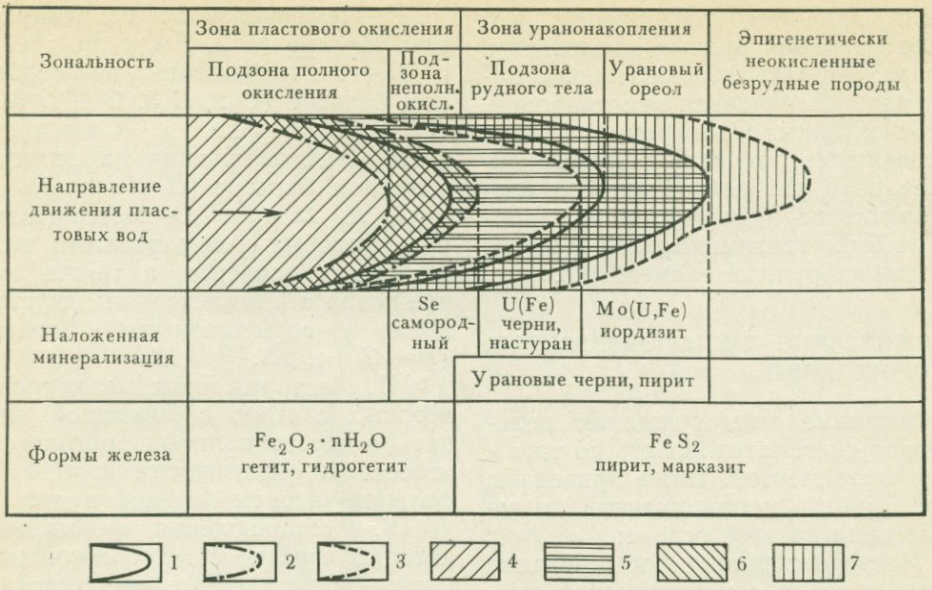



Рис. 103. Схема распределения урановой, селеновой и молибденовой минерализации (по М. Ф. Каширцевой):

*1* — граница выклинивания зоны пластового окисления, *2* — граница распространения селеновой минерализации, *3* — граница распространения молибденовой минерализации, *4* — зона пластового окисления, *5* — зона уранонакопления, *6* — селеновая минерализация, *7* — молибденовая минерализация

тических типов уранового рудообразования. Он концентрируется в пегматитах, гидротермальных системах, углях, битумах, песчаниках, торфяниках, фосфоритах, глинах с остатками рыб, бурых железняках, углеродистых сланцах и т. д.

В зоне гипергенеза шестивалентный уран ведет себя как катионогенный ($UO_2^{2+}$) и анионогенный ($[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ и др.) элемент: он легко мигрирует в широком интервале pH в ассоциации с типичными катионогенными и анионогенными элементами.

Элементы, энергично мигрирующие в природных водах, часто легко поглощаются живым веществом и образуют биогенные аккумуляции (органогенные известняки, фосфориты, угли и т. д.). Уран, как и все элементы конца периодической системы (Hg, Tl, Pb, Bi) является сильным ядом и поэтому не накапливается живым веществом. В связи с этим биогенная аккумуляция не играет существенной роли в его геохимии.

Таким образом, характерная особенность геохимии урана в зоне гипергенеза состоит в контрастной и энергичной водной миграции и слабой биогенной. Подобное сочетание встречается не часто. Как правило, элементы, легко образующие растворимые соединения и энергично мигрирующие в природных водах, концентрируются живым веществом (B, S, Ca, Mg, Na, F, Cl, Br, I, Fe, Mn и др.). Элементы, малоподвижные в водах, слабо захватываются организмами (Al, Ti, Zr, Cr, Ga и др.).

*Поведение урана в зоне гипергенеза определяется его слабой биофильностью, энергичной водной миграцией в окислительной обстановке (как Ca,*

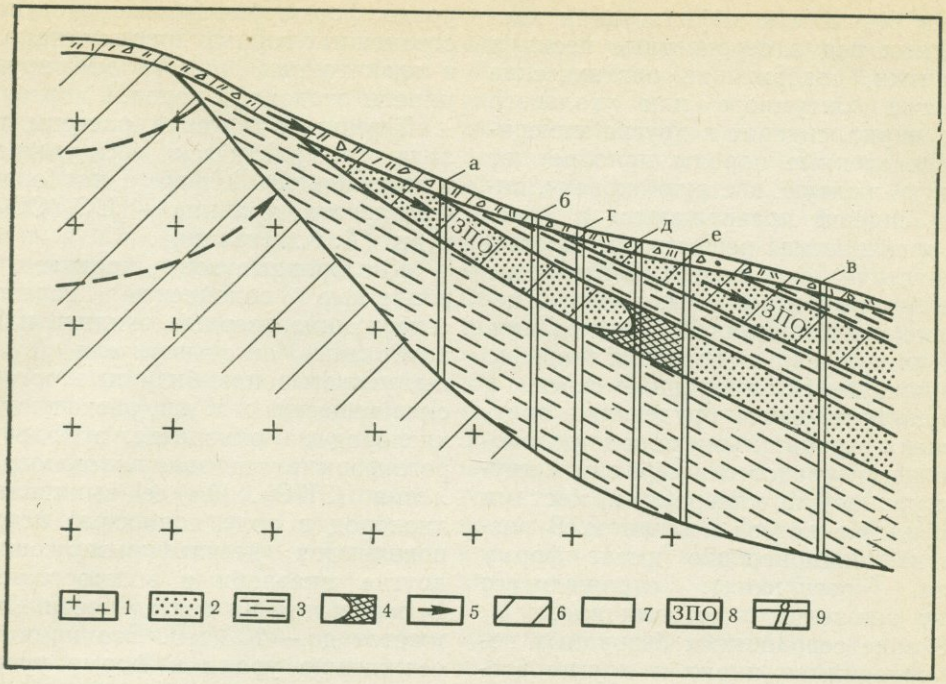



Рис. 104. Схема поисков невскрытых урановых месторождений на основе критериев теории эпигенетической зональности (по А. И. Перельману):

*1* — изверженные горные породы, *2* — водоносные горизонты в осадочной толще — приподнятые крылья артезианского бассейна (пески и др.), *3* — водоупорные горизонты в осадочной толще (глины и др.), *4* — рудные залежи на восстановительном барьере, *5* — направление движения вод, *6* — красные, бурые, желтые, зеленые породы с окислительной обстановкой (гидроокислы железа и др.), *7* — серые породы с восстановительной обстановкой (пирит, органические вещества и др.), *8* — зоны пластового окисления (ЗПО), *9* — скважины поискового бурения на артезианском склоне (*а, б* — дорудные в зоне пластового окисления, *в* — зарудные в зоне восстановленных пород, *г, д, е* — рудные на участке детальных поисков)

*Mg, Na, Sr, F, Zn) и слабой миграцией в восстановительной (как Al, Ti, Zr, Th, TR). Это приводит к концентрации урана на сероводородном и глеевом восстановительных барьерах* (А. И. Перельман).

Среди экзогенных месторождений урана важное значение имеют такие, рудные тела которых сформировались в водоносных горизонтах (гидрогенные месторождения). В некоторых месторождениях руды образуются и в настоящее время.

Рудные тела гидрогенных месторождений приурочены к водоносным горизонтам артезианских бассейнов, содержащих пластовые напорные воды. Рудные тела не подчиняются ни стратиграфическому, ни фациальному контролю, занимают закономерное положение в эпигенетической зональности, формирование которой связано с инфильтрацией кислородных вод в сероцветные песчаные породы (рис. 103). Эпигенетическая зональность (рис. 104) представлена тремя основными зонами (по движению потока пластовых вод): 1) зоной пластового окисления (ЗПО), 2) зоной уранового и селенового оруденения и 3) зоной безрудных сероцветных пород.

Зона пластового окисления возни-

кает в результате инфильтрации кислородных вод в сероцветные пески и песчаники, содержащие органические вещества битумного или угольного ряда, пирит, сидерит и другие минералы. Окисленные породы приобретают ржавую, желтую, пеструю окраску, пирит и сидерит превращаются в лимонит, органические вещества полностью или частично окисляются. В этой зоне выделяются три подзоны: полного, неполного и частичного окисления. В двух последних подзонах нередко обнаруживается самородный селен.

Зона уранового оруденения представлена сероцветными породами, обогащенными урановыми чернями и другими урановыми минералами, местами сульфидами железа и селеном. В разрезе эта зона нередко имеет форму ролла («рогульки»), отражающего фронт движения пластовых вод.

В зоне сероцветных безрудных пород содержится пирит и другие восстановители. Восстановительная среда может быть обусловлена осадкообразованием, но чаще дорудными эпигенетическими процессами — внедрением в проницаемые породы нефти, газа, битумов.

Замечательной особенностью некоторых гидрогенных месторождений является полное соответствие минерало-геохимической зональности в породах и гидрогеохимической зональности в подземных водах. Это позволяет утверждать, что рудообразование продолжается и в настоящее время.

В основных чертах процесс рудообразования сводится к следующему. В артезианских бассейнах аридных районов формируются кислородные пластовые воды с Eh около 100—300 мВ, содержащие $n \cdot 10^{-5}$ г/л урана и молибдена. Эти воды являются рудоносными растворами урана, молибдена, возможно, селена и других спутников урана. Кислородные подземные воды, содержащие такие количества урана, формируются в широко распространенных горных породах, например в гранитоидах, откуда мигрируют в пласты осадочных пород.

Термодинамические расчеты показали, что практически весь уран в водах находится в форме карбонатных комплексов уранила — $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ и др. (А. К. Лисицин).

Кислородные воды, проникая в сероцветные водоносные горизонты, содержащие твердые, жидкие или газообразные восстановители (сульфиды, углистые или битумные органические вещества и т. д.), расходуют свой кислород на окисление, в ходе которого формируется *зона пластового окисления* (ЗПО). На ее выклинивании кислород в воде полностью исчезает, появляются десульфуризирующие и другие анаэробные микроорганизмы. В результате их деятельности Eh снижается до — 200 мВ. Это приводит к осаждению урана в форме урановой черни.

Пластовые воды ниже зоны рудного тела имеют отрицательный Eh, содержат менее $2 \cdot 10^{-6}$ г/л урана. В них отсутствует кислород. Следовательно, на выклинивании зоны пластового окисления имеется восстановительный барьер, на котором осадился уран. Барьер относится к сероводородному *В* или глеевому *С* классу, а урановые руды — к типам *В* 3, *С* 3, реже *В* 4, *С* 4.

Непосредственной причиной осаждения урана является восстановление его шестивалентных соединений $U^{6+} \rightarrow U^{4+}$. Селен восстанавливается при более высоких значениях Eh, поэтому барьер для него расположен в зоне окисления, а селеновые рудные тела «сдвинуты» относительно урановых. Вероятно, в этой зоне протекает следующая реакция:

$$Se^{4+} \rightarrow \begin{cases} \rightarrow Se^{0} \\ \rightarrow Se^{2-} \end{cases}$$

В некоторых месторождениях этого типа обнаружены и молибденовые руды. Молибден восстанавливается при более низком Eh, чем уран, и осаждение его происходит в более глубокой части горизонта.

Общая минерализация вод, их ионный состав, а также в большинстве случаев и pH на участке восстановительного барьера существенно не меняются.

Инфильтрация кислородных вод происходит непрерывно, и восстановительный барьер постепенно смещается по падению водоносного горизонта. Это приводит к окислению передней части урановых рудных тел и наращиванию их хвостовой части. Понятно, что содержание урана в водах вблизи восстановительного барьера резко возрастает (до $1 \cdot 10^{-3}$ г/л).

Формирование гидрогенных урановых месторождений связано преимущественно с аридным климатом, где слабощелочной состав вод, а местами и испарительная концентрация благоприятствуют накоплению в водах $n \cdot 10^{-5}$ г/л урана. Бедность ландшафта живым веществом создает возможность проникновения кислородных вод на значительные глубины.

Так как в водах зарудной части месторождений содержится не более $n \cdot 10^{-6}$ г/л урана ($n$ равно 1—2), то на восстановительном барьере практически осаждается весь уран, содержащийся в кислородных водах (более 90%). Гидрогенные месторождения часто не имеют особого источника металла: они формируются из обычных фоновых вод аридных районов.

В гумидных районах фоновое содержание урана в кислородных водах не превышает $2 \cdot 10^{-6}$ г/л, т. е. оно такое же, как в водах с восстановительной средой, поэтому на выклинивании зоны пластового окисления восстановительный барьер для урана не возникает. Следовательно, в гумидном климате фоновые кислородные воды не могут быть источником урана для образования гидрогенных месторождений. Возможность уранового рудообразования в гумидном климате не исключается, но в этом случае в качестве источника урана необходимы не фоновые, а аномальные воды (с повышенным содержанием урана). Кроме того, богатство ландшафта живым веществом, восстановительная среда в почвах затрудняют проникновение кислородных вод на глубину.

Гидрогенные месторождения формируются в условиях дифференциальных тектонических движений небольшой амплитуды. Слабые поднятия оживляют гидродинамику и благоприятствуют проникновению кислородных вод в приподнятые крылья артезианских бассейнов. Энергичные поднятия не благоприятствуют рудообразованию, так как эрозия в этом случае опережает пластовое окисление и оно не развивается.

Установлен надежный критерий для поисков гидрогенных месторождений: выклинивание зоны пластового окисления. Появилась возможность путем направленного бурения обнаруживать месторождения, не имеющие выхода на земную поверхность (см. рис. 104).

# ГЕОХИМИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

# VIII

Настоящая геохимия отдельных элементов будет построена только тогда, когда можно будет нарисовать картину их перемещения, концентрации и рассеяния не как сумму эмпирически нанизанных фактов, а как необходимый и обязательный результат тех физических и химических свойств атомов и ионов, которые определяют всю их природу и все их поведение в земной коре.

*А. Е. Ферсман*

## ГЛАВА 20
## ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Классификация элементов Д. И. Менделеева — периодическая система — имеет огромное значение для геохимии. А. Е. Ферсман писал: «Трудно найти для геохимии среди обобщений природы другой закон, который был бы столь плодотворным в ее исканиях, трудно найти другое эмпирическое правило, которое бы заключало в себе так много глубокого теоретического и практического смысла»[1]. Однако периодическая система учитывает лишь общие особенности элементов и не характеризует их поведение в любых природных условиях, в том числе и в земной коре, где родственные по периодической системе элементы ведут себя далеко не одинаково. Так, K и Na, Fe и Ni, Cl и I, Cr и Mo — аналоги в химии, но в земной коре часто ведут себя по-разному. Это связано с тем, что для геохимических процессов основное значение имеют такие свойства элементов, которые с общехимической точки зрения второстепенны и не учитываются в классификации. Следовательно, необходима особая геохимическая классификация элементов. «Геохимические факты не были приняты во внимание при построении периодической системы химических элементов. Поэтому геохимическая классификация элементов не может быть заменена их химической классификацией» — писал В. И. Вернадский[2].

Элементы, объединяемые в геохимической классификации в группы, как правило, представляют парагенные ассоциации, знание которых необходимо и при изучении месторождений полезных ископаемых, и при их поисках, и при оценке качества минерального

[1] *Ферсман А. Е.* Геохимия. М., 1937, т. 3, с. 18.

[2] *Вернадский В. И.* Избранные сочинения. М., 1954, т. 1, с. 36.

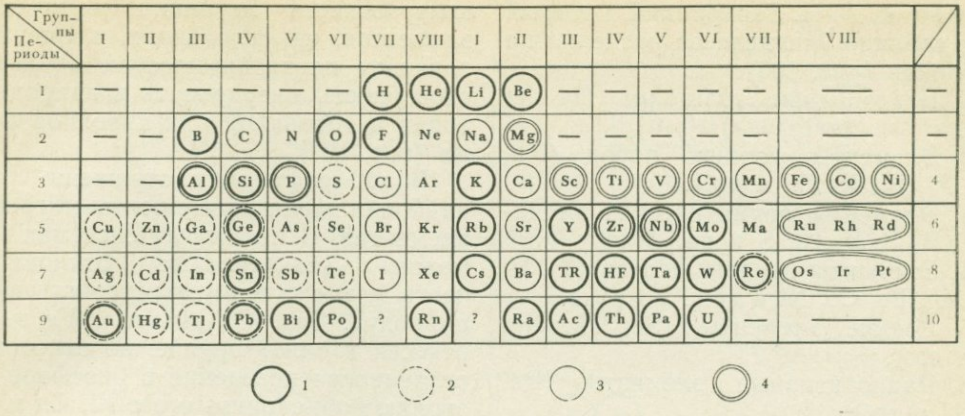



Рис. 105. Геохимическая таблица элементов (по А. Е. Ферсману):
*1* — элементы кислых магм и пневматолитов, *2* — сульфидных месторождений, *3* — средних магм, *4* — ультраосновных магм

сырья, и при решении проблем окружающей среды.

Для каждой системы земной коры может быть разработана особая геохимическая классификация элементов (для кислой магмы, Мирового океана и др.). Для этого необходимо рационально использовать качественные и количественные критерии интенсивности миграции, выделять элементы, энергично мигрирующие, слабо мигрирующие и т. д. Примером такой классификации могут служить ряды миграции химических элементов в коре выветривания (гл. 13).

Большее распространение в геохимии получили классификации, учитывающие миграцию элементов в крупных системах. А. Е. Ферсман разработал классификацию элементов по их поведению в гипогенных процессах. Все химические элементы он разделил на группы, занимающие определенные поля периодической системы (рис. 105). Верхнее поле таблицы занимают элементы, наиболее распространенные в земной коре, нижнее левое поле — металлы, характерные для сульфидных руд (Cu, Zn, Pb, As, Sn и др.), нижнее правое поле — элементы гранитных пегматитов (Zr, Nb, Ta и т. д.).

Более подробную классификацию

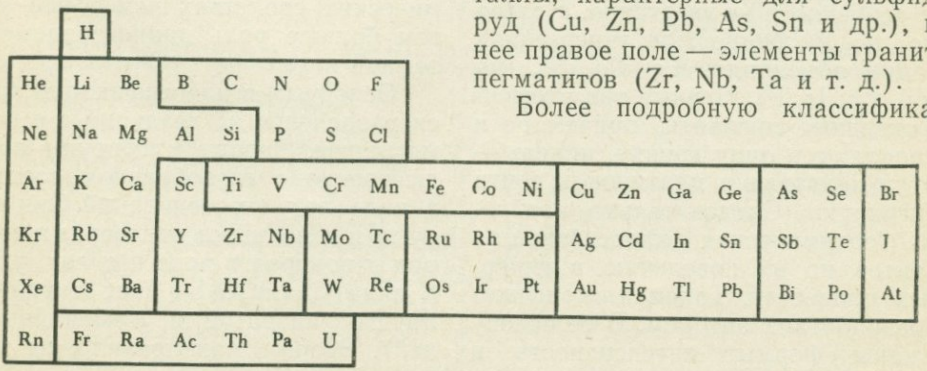



Рис. 106. Геохимическая классификация элементов (по А. Н. Заварицкому)

разработал А. Н. Заварицкий, который поле таблицы Менделеева разделил на 10 блоков (рис. 106):

1. Благородные газы (от He до Rn).
2. Элементы горных пород (Na, Mg, Al, Si, K, Ca и др.).
3. Элементы магматических эманаций (B, F, P, Cl, S и др.).
4. Элементы группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и др.).
5. Редкие элементы (Sc, TR, Nb, Ta и др.).
6. Радиоактивные элементы (Ra, Th, U и др.).
7. Элементы металлические рудные (Cu, Zn, Sn, Hg, Ag и др.).
8. Элементы металлоидные и металлогенные (As, Sb, Bi, Se и др.).
9. Элементы группы платины (Os, Ir, Pt и др.).
10. Тяжелые галоиды (Br, I).

Гипергенная миграция элементов резко отличается от гипогенной, поэтому классификация химических элементов по их поведению в биосфере, ландшафтах существенно отличается от классификаций Ферсмана и Заварицкого.

В классификации Ферсмана в одну группу попали Nb, Ta, Pa, Mo, W, U. Однако в биосфере они ведут себя различно. Nb, Ta и W слабо мигрируют, Mo и особенно U — энергично. Нельзя также по особенностям гипергенной миграции объединять Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. Первые три элемента — активные мигранты, причем Fe и Co попадают в одну группу, никель — в другую. Платина и платиноиды почти не мигрируют. Следовательно, необходима геохимическая классификация элементов по их поведению в гипергенных процессах. Такая классификация разработана автором. В ее основу положены формы, интенсивность и контрастность миграции химических элементов, их способность концентрироваться на геохимических барьерах, способность мигрировать в природных водах в катионной или анионной форме (рис. 107).

В классификации отражены лишь наиболее характерные черты миграции элементов. В некоторых системах возможны значительные отклонения, часть элементов имеет «двойственную природу». Так, Co вместе с Fe и Mn отнесен к одной группе, но некоторые особенности поведения в биосфере позволяют объединить его с Ni, Cu и Zn. Cr помещен в группу малоподвижных элементов, но в пустынях он местами приобретает значительную подвижность и аналогичен по особенностям миграции V, U, Mo и Se.

Предлагаемая классификация учитывает наиболее распространенную миграцию элементов в зоне гипергенеза. В особых, сравнительно редких условиях (сильнокислая, сильнощелочная среда и т. д.), может наблюдаться более энергичная миграция элементов. Каждая группа, выделенная в классификации, представляет собой ассоциацию элементов, осаждающихся на геохимических барьерах. В пределах групп элементы расположены по величине кларка, так как при сходных химических свойствах чем выше кларк, тем больше роль данного элемента в земной коре.

Основным в классификации является разделение на воздушные и водные мигранты. Первые мигрируют преимущественно в газообразном состоянии, в виде летучих соединений. Они мигрируют и с водными растворами (кислород и водород в воде и солях, углерод в виде $Ca(HCO_3)_3$, азот в виде различных нитратов и аммонийных солей). Вторые, как правило, не мигри-

Рис. 107. Геохимическая классификация элементов по особенностям гипергенной миграции (по А. И. Перельману) →

## ВОЗДУШНЫЕ МИГРАНТЫ

### Активные

(образуют химические соединения)

O H C N I

### Пассивные

(не образуют химических соединений)

Ar He Ne Kr Xe Rn

## ВОДНЫЕ МИГРАНТЫ

Катионогенные элементы

Анионогенные элементы

**Очень подвижные** ($K_x = 10n - 100n$)

с постоянной валентностью

Cl Br

с переменной валентностью S

**Подвижные с постоянной валентностью** ($K_x = n - 10n$)

Ca Na Mg Sr Ra | E B

**Слабоподвижные** ($K_x = 0,n - n$)

с постоянной валентностью

K Ba Rb Li Be Cs | S P

с переменной валентностью

Tl | Ge Sn Sb As

**Подвижные и слабоподвижные в окислительной и глеевой обстановках** ($K_x = 0,n - n$) **и инертные в восстановительной сероводородной обстановке,** ($K_x < 0,n$) **осаждаются на сероводородном барьере.**

Хорошо мигрируют в кислых водах окислительной и глеевой обстановок и осаждаются на щелочном барьере

Zn Cu Ni Pb Cd

Мигрируют и в кислых и щелочных водах окислительной обстановки

Hg Ag Bi

**Подвижные и слабоподвижные в окислительной обстановке** ($K_x = 0,n - n$) **и инертные в восстановительных (глеевой и сероводородной) обстановках, осаждаются на сероводородных и глеевых барьерах.**

V Mo Se U Re

**Подвижные и слабоподвижные в восстановительной глеевой среде** ($K_x = 0,n - n$) **и инертные в окислительной и восстановительной сероводородных средах, осаждаются на кислородных и сероводородных барьерах.**

Fe Mn Co

**Малоподвижные в большинстве обстановок** ($K_x = 0,n - 0,0n$ и менее)

Слабая миграция с органическими комплексами, частично мигрируют в сильнокислой среде.

Al Ti Cr Ce Nd Y La
Ga Th Sc Sm Gd Dy Tb
Er Tu Ho Eu Lu Yb
In

Слабая миграция с органическими комплексами, частично мигрируют в щелочной среде

Zr Nb Ta W Hf
Te

**Не образуют или почти не образуют химических соединений, характерно самородное состояние**

Os Pd Ru Pt Au Rh Ir

○ Биогенное накопление играет существенную роль в истории элемента

□ Биогенное накопление отсутствует или не существенно

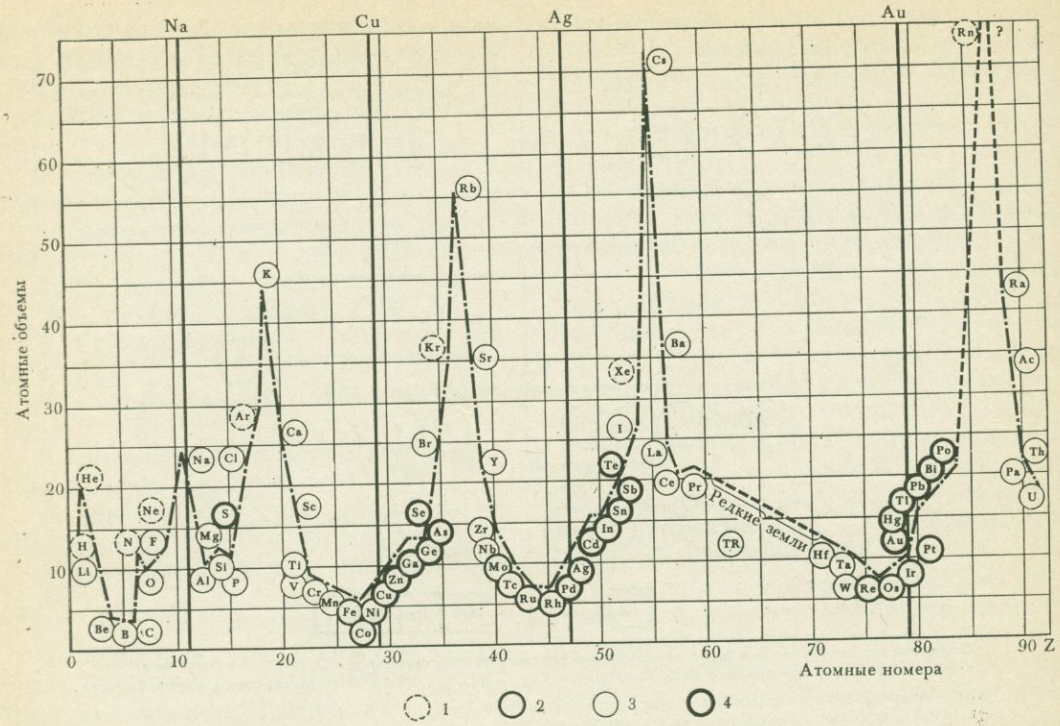



Рис. 108. Кривая атомных объемов:
*1* — атмофильные элементы, *2* — сидерофильные, *3* —литофильные, *4* — халькофильные

руют или слабо мигрируют в газообразном состоянии. К ним относятся элементы, мигрирующие в растворах преимущественно в виде ионов, недиссоциированных молекул и коллоидных частиц.

Частные классификации не исключают обобщения поведения элементов в земной коре в целом или даже тектоносфере (т. е. в земной коре и верхней мантии). Такую общую классификацию разработал В. И. Вернадский. Он учитывал самые важные особенности истории химических элементов, придавал главное значение явлениям радиоактивности, обратимости или необратимости миграции, способности элементов давать минералы, состоящие из нескольких разнородных атомов.

Вернадский выделил шесть групп элементов (табл. 29). Наиболее крупная из них — «циклические элементы», участвующие в сложных круговоротах. По массе они преобладают в земной коре, из них в основном состоят горные породы, воды, организмы.

Б. А. Гаврусевич дополнил классификацию Вернадского еще двумя группами элементов. Первая группа — элементы, по-видимому, вымершие в земной коре, но известные в космосе,— Tc, Am, Cm, Bk и Cf и вторая группа — элементы, неизвестные в природе, но полученные искусственно,— Pm, Es, Fm, Md, No и др.

В. М. Гольдшмидт в 1922 г. разработал гипотезу, согласно которой Земля первоначально находилась в расплавленном состоянии (сказалось

**Таблица 29. Геохимические группы элементов по В. И. Вернадскому (1934)**

| Группа | Состав группы | Число элементов | Процент от общего числа элементов (92) | Абсолютная масса элементов в земной коре, т | Процент от общей массы земной коры |
|---|---|---|---|---|---|
| I. Благородные газы | He, Ne, Ar, Kr, Xe | 5 | 5,44 | $10^{14}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| II. Благородные металлы | Ru, Rh, Rd, Os Ir, Pt, Au | 7 | 7,61 | $10^{12}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| III. Циклические элементы | H, (Be), B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, (Cr), Mn, Fe, Co, (Ni), Cu, Zn, (Ge)? As, Se, Sr, (Zr)? Mo, Ag, Cd, (Sn), (Sb), (Te), Ba, (Hf), (W), (Re), (Hg), (Tl), (Rb), (Bi) | 44 | 47,82 | $2 \cdot 10^{19}$ | 99,8 |
| IV. Рассеянные элементы | Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, (Nb), In, I, Cs, Ta | 11 | 11,95 | $10^{16}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ |
| V. Сильно радиоактивные элементы | Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U | 7 | 7,61 | $10^{15}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| VI. Элементы редких земель | La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu | 15 | 16,30 | $10^{16}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ |

влияние космогонии Канта-Лапласа). Он сравнил дифференциацию элементов Земли с выплавкой металла из руд. Известно, что на дно металлургической печи опускается тяжелый расплавленный металл с плотностью около 7, а на поверхность всплывает легкий силикатный шлак (аналог силикатной земной коры). Между ними располагается слой «штейна» — сульфида железа с примесью сульфидов других металлов (аналог мантии).

Распределение элементов по оболочкам, по Гольдшмидту, зависело от их атомных объемов, т. е. от частного от деления атомной массы на удельную массу элемента (рис. 108).

Элементы, занимающие минимумы на кривой атомных объемов, дают сплавы с железом; в ходе дифференциации они образовали земное ядро (*сидерофильные элементы*). Элементы, занимающие максимумы на кривой и расположенные на нисходящих ее частях, обладают большим сродством к кислороду. При дифференциации они образовали земную кору и верхнюю мантию (*литофильные элементы*). Элементы с высоким сродством к сере, селену, теллуру (*халькофильные*) занимают восходящие части кривой; они сосредоточены в нижней мантии, образуют сульфидно-окисную оболочку. Инертные газы относятся к *атмофильной группе.*

Гипотеза Гольдшмидта в части строения Земли в настоящее время представляет в основном исторический интерес, но вытекающая из нее классификация элементов (опубликована в 1924 г.) сохраняет свое значение и в наши дни.

В геохимической классификации элементов Гольдшмидт учел и строение электронных оболочек атомов. Атмофилы имеют атомы с 8-электронной оболочкой (благородные газы). Литофилы (54 элемента) образуют ионы с 8-электронной оболочкой (Na, Mg, Al, Si, K, Ca и др.). Халькофилы (19 эле-

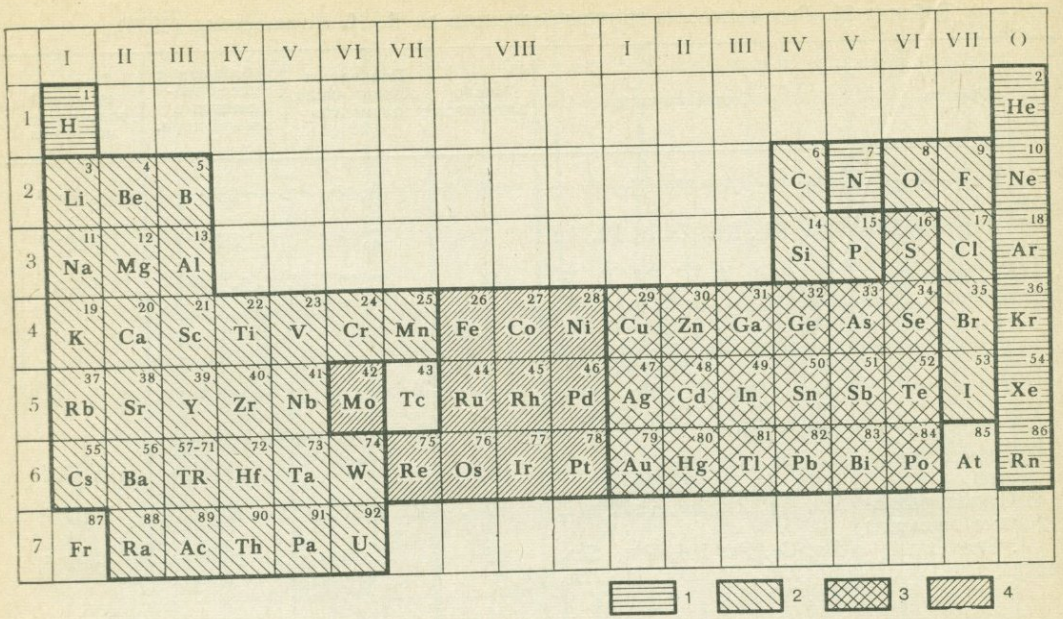



Рис. 109. Геохимическая классификация элементов В. М. Гольдшмидта:
*1* — атмофильные, *2* — литофильные, *3* — халькофильные, *4* — сидерофильные

ментов) образуют ионы с 18-электронной оболочкой (Cu, Zn, Ag, Hg, Pb, Sb, As и др.). Наконец, сидерофилы (11 элементов) образуют ионы с 8—18-электронной оболочкой (Fe, Ni, Co, платиноиды и др., рис. 109).

Классификация Гольдшмидта широко применяется в геохимии. Литофилы, халькофилы и прочие понятия, введенные Гольдшмидтом, используются в большинстве геохимических работ. Принципы этой классификации получили дальнейшее развитие в трудах венгерского геохимика Е. Садецки-Кардоши, А. А. Беуса и др.

Поведение химических элементов в земной коре во многом определяется их способностью вести себя как катионогенный или анионогенный элемент, способностью менять валентность, литофильностью, халькофильностью и сидерофильностью. На этих принципах построена разработанная нами геохимическая классификация элементов (рис. 110). Всего выделено девять групп, некоторые из них совпадают с прежними классификациями:

1. Типичные катионогенные элементы.
2. Типичные анионогенные элементы.
3. Литофильные элементы с постоянной валентностью, мигрирующие и как катионы и как анионы.
4. Литофильные и сидерофильные элементы с переменной валентностью, мигрирующие и как катионы и как анионы.
5. Элементы группы железа.
6. Платины и платиноиды.
7. Халькофильные металлы.
8. Халькофильные неметаллы.
9. Инертные газы.

В основу этой классификации, так же как и классификаций Ферсмана, Заварицкого, Гольдшмидта, Беуса

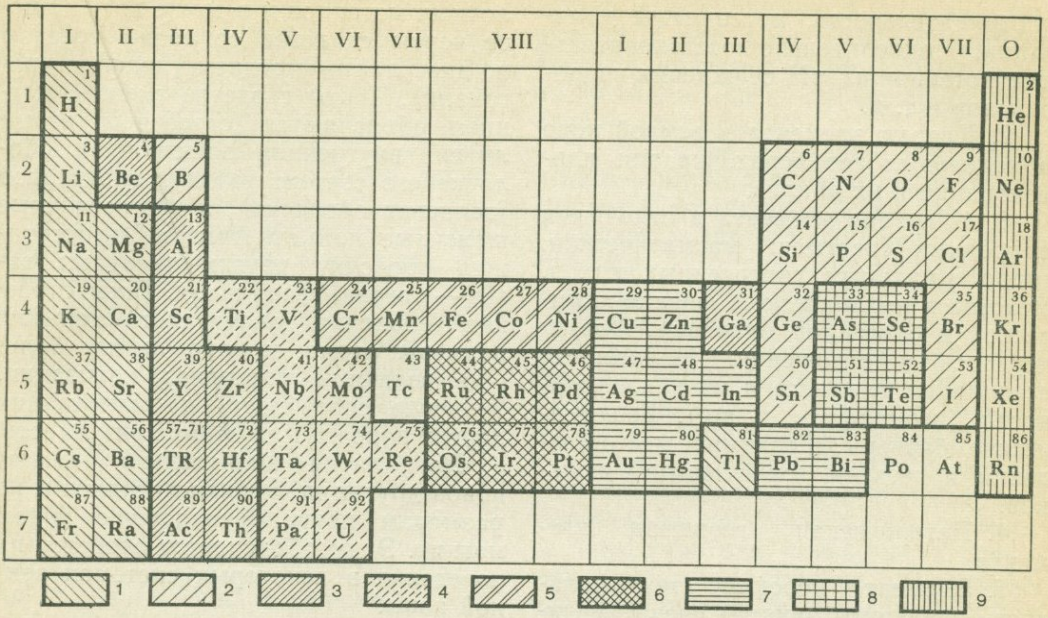



Рис. 110. Геохимическая классификация элементов по особенностям миграции в земной коре (по А. И. Перельману):

*1* — типичные катионогенные элементы, *2* — типичные анионогенные элементы, *3* — элементы, мигрирующие и как катионы и как анионы с постоянной валентностью (литофильные), *4* — элементы с переменной валентностью, мигрирующие и как катионы и как анионы (литофильные и сидерофильные), *5* — элементы группы железа, *6* — платина и платиноиды, *7* — халькофильные металлы, *8* — халькофильные неметаллы, *9* — инертные газы

и т. д., положены особенности физико-химической миграции элементов в газообразной форме, растворах и расплавах. Механическая, биогенная и техногенная миграции не учитываются. Строго говоря, каждому типу миграции соответствует особая классификация элементов. Поэтому любое построение для земной коры, биосферы и других крупных систем неизбежно будет лишь приближением, не учитывающим отдельные стороны миграции.

Группы в предлагаемой классификации разделяются на подгруппы. Например, в группе типичных катионогенных элементов особое место занимают водород, щелочные металлы и таллий, типичные щелочноземельные металлы. Во второй группе достаточно четко обособляются галогены и т. д.

Геохимии отдельных элементов посвящено большое число исследований, начиная с классических трудов Вернадского (O, Mn, Si, C, радиоактивные элементы), Ферсмана (все элементы), Гольдшмидта (главным образом редкие элементы). Крупные исследования посвящены геохимии Hg, Be, B, U, редких земель и т. д. Анализ этих работ позволяет наметить следующий примерный план характеристики геохимии конкретного элемента:

1. Химические и физические свойства элемента, определяющие его миграцию в земной коре и Земле в целом: положение в периодической системе и строение атома, изотопы, размеры ионов и атомов, растворимость соединений, плотность и другие физические свойства, типы связей в соединениях (ионные, ковалентные и т. д.), элект-

роотрицательность, потенциалы ионизации, окислительно-восстановительные потенциалы, pH осаждения гидроокислов и т. д.

2. Кларки элемента в земной коре и отдельных геосферах, кларки концентрации и их анализ.

3. Миграция элемента в отдельных природных системах: магматических, гидротермальных, гипергенных и т. д. Участие в механической, физико-химической и биогенной миграции. Формы переноса и отложения. Парагенные ассоциации элемента и их закономерности (изоморфизм и др.). Геохимические барьеры. Геохимия месторождений и геохимические методы поисков.

4. Историческая геохимия элемента.

5. Элемент в ноосфере (технофильность, проблемы защиты среды, медико-геохимические и сельскохозяйственные аспекты и т. д.).

## ГЛАВА 21
## ГЕОХИМИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Щелочные металлы — наиболее электроположительные элементы. Их атомы легко отдают валентные электроны и превращаются в шаровые ионы типа благородных газов. Эти особенности щелочных металлов определяют белый цвет солей, ионные связи в минералах и их нахождение в природных водах преимущественно в виде простых катионов. Все щелочные металлы — типичные литофилы.

### ЛИТИЙ Li (3—6,939) [1]

Литий — начальный член группы щелочных металлов, самый легкий металл. Он обладает общими химическими и геохимическими свойствами щелочных металлов и в то же время имеет черты сходства со своим соседом по диагонали — магнием (правило диагонали). Черты сходства лития с магнием объясняются строением атома лития: внутренняя электронная оболочка его состоит из двух электронов (гелиевая оболочка), а все остальные щелочные металлы имеют 8-электронную оболочку других инертных газов — аргона, неона и т. д. Такое строение оболочки определяет меньшие размеры атома и иона лития, большие величины потенциал ионизации, большую способность к поляризации других ионов и малую поляризуемость.

Ион лития значительно меньше ионов других щелочных металлов и по размерам почти совпадает с ионом магния. Этим объясняется сходство их поведения в некоторых системах земной коры.

Переходный характер лития от щелочных металлов к щелочноземельным проявляется в слабой растворимости карбоната, фосфата и фторида лития (но хлорид и сульфат лития — легко растворимые соли). Однако слабая растворимость солей не оказывает существенного влияния на миграцию лития из-за его низкого кларка. Воды земной коры, как правило, не насыщены литием.

Кларк лития в литосфере $3{,}2 \cdot 10^{-3}\%$. Это типичный элемент земной коры, накапливающийся в наиболее поздних продуктах магматической дифференциации — пегматитах. В мантии, вероятно, лития мало, так как его среднее содержание в ультраосновных породах лишь $5 \cdot 10^{-5}\%$ (в основных $1{,}5 \cdot 10^{-3}\%$, средних $2 \cdot 10^{-3}$ и кислых $4 \cdot 10^{-3}\%$) [2].

Близость ионных радиусов $Li^+$, $Fe^{2+}$ и $Mg^{2+}$ позволяет литию входить в решетки магнезиально-железистых силикатов — пироксенов и амфиболов.

[1] Здесь и далее в скобках первое число — порядковый номер, второе — атомная масса.

[2] Здесь и далее использованы кларки литосферы и отдельных групп пород по А. П. Виноградову (1962).

В кислых породах большая часть лития заключена в биотите, часть в мусковите и других алюмосиликатах, где он замещает $Al^{3+}$. В изверженных породах литий рассеян, и только из остаточных расплавов, дающих начало пегматитам, кристаллизуются собственные минералы лития.

Литий энергично мигрирует в некоторых гидротермальных системах, например в углекислых термальных водах районов современного и четвертичного вулканизма (С. Р. Крайнов).

Число самостоятельных минералов лития равно 28. Это преимущественно силикаты и фосфаты, один галогенид, один окисел и один борат. Все минералы редкие. Способность к минералообразованию у лития в пегматитах и гидротермальных системах довольно высокая ($m$=8 120) [1]. В зоне гипергенеза она на порядок меньше.

А. И. Гинзбург подчеркивает геохимическую двойственность лития. С одной стороны, это щелочной металл, аналог натрия во многих природных процессах, что особенно ярко проявляется в пегматитах, среди которых А. Е. Ферсман выделил натро-литиевый тип. С другой стороны, в минералах литий, как правило, находится в шестерной координации и в кристаллической решетке является аналогом Mg, Fe, Al, но не Na и K. В *природных водах литий — аналог натрия, в кристаллах (минералах) — магния и алюминия.*

Промышленные месторождения лития связаны как с гипогенными (пегматиты и др.), так и с гипергенными (соляные озера) процессами.

Природный литий состоит из двух стабильных изотопов $^{6}Li$ (7,52%) и $^{7}Li$ (92,48%). Известны искусственные радиоактивные изотопы $^{8}Li$ ($T_{1/2}$=0,841 с) и $^{9}Li$ ($T_{1/2}$=0,168 с). Литий, как и его соседи по периодической системе — бериллий и бор, типичный дефицитный элемент Земли и Космоса: несмотря на легкость ядер, он распространен сравнительно мало.

В биосфере отчетливо выявляется сходство лития с магнием, калием, рубидием и алюминием (табл. 30).

Кларк лития в живом веществе составляет $1 \cdot 10^{-5}$%, поэтому биофильность его низкая — $3 \cdot 10^{-3}$, значительно более низкая, чем у других щелочных и щелочноземельных металлов: натрия $8 \cdot 10^{-3}$, калия $1{,}2 \cdot 10^{-1}$, рубидия $3 \cdot 10^{-2}$, кальция $1{,}7 \cdot 10^{-1}$, магния $2 \cdot 10^{-2}$. По биофильности литий близок к железу и титану. Однако известны растения-концентраторы лития. К так называемой литиевой флоре относятся представители семейства пасленовых, лютиковых, солянок. Формирование наземной литиевой флоры, вероятно, происходило в районах пегматитовых полей и на засоленных территориях.

Повышенные количества лития токсичны для животных и человека.

В ландшафтах влажного климата литий энергично мигрирует и выщелачивается из коры выветривания, но накапливается в глинистых отложениях. В аридных ландшафтах литий менее подвижен. Он участует в испарительной концентрации, накапливается в грунтовых водах, засоленных почвах, растениях солончаков (*F 3*, *F 4*). При осолонении пресных вод в ходе испарения концентрация лития в воде растет, но не пропорционально минерализации. Это указывает на значительное поглощение лития глинистыми илами. При сильном испарении и осолонении литий не поглощается илами и его содержание растет пропорционально минерализации.

В солончаках и соленых озерах областей молодого магматизма и вулканизма, питающихся глубинными литиеносными термальными водами, особен-

[1] Здесь и далее $m$ — отношение числа минералов к кларку.

Таблица 30. Кларки концентрации лития

| Системы | $K_K$ | $\frac{K_{KLi}}{K_{KNa}}$ | $\frac{K_{KLi}}{K_{KMg}}$ | $\frac{K_{KLi}}{K_{K\,K}}$ | $\frac{K_{KLi}}{K_{KRb}}$ | $\frac{K_{KLi}}{K_{KCs}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ультраосновные породы (мантия?) | 0,015 | 0,07 | 0,001 | 1,5 | 1,5 | 0,5 |
| Каменные метеориты | 0,09 | — | 0,01 | 3 | 2,6 | 0,3 |
| Земная кора (литосфера) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Изверженные породы: | | | | | | |
| основные | 0,5 | 0,6 | 0,2 | 1,5 | 1,6 | 1,8 |
| средние | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,8 | — |
| кислые | 1,2 | 1,1 | 4 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| Биосфера и ее производные: | | | | | | |
| глины и сланцы | 1,8 | 6,9 | 2,5 | 2 | 1,3 | 0,6 |
| почва | 0,9 | 3,6 | 3 | 1,8 | 2,2 | (0,7) |
| гидросфера | 0,005 | 0,01 | 0,07 | 0,33 | 3,8 | 0,5 |
| живое вещество | 0,003 | 0,37 | 0,15 | 0,025 | 0,09 | (0,1) |
| реки | $3 \cdot 10^{-5}$ | — | — | — | — | — |
| пелагические глинистые осадки океанов | 1,5 | — | — | — | — | — |
| осадки пресных озер | 2,8 | — | — | — | — | — |
| глубинные рассолы | 16 | — | — | — | — | — |
| красные глубоководные глины | 2 | — | — | — | — | — |
| карбонатные породы | 0,6 | — | — | — | — | — |
| эвапориты | 0,16 | — | — | — | — | — |

но много лития. Так, в рапе озера (солончака) Сёрлз (Калифорния) около 0,01% (0,1 г/л) лития, в оз. Клайтон (Невада) — 0,4 г/л.

В щелочной среде, характерной для аридных ландшафтов, литий легко поглощается глинами и в дальнейшем входит в их кристаллическую решетку, замещая $Al^{3+}$ в шестерной координации. Монтмориллонитовые и гидрослюдистые глины местами содержат до 0, $n$% лития. Известны литиевые монтмориллониты-гекториты.

На участках гипогенных литиевых месторождений (пегматиты, пневматолитовый тип) ландшафт обогащен литием. В условиях влажного климата литиевые минералы энергично выветриваются и металл выносится. Особенно легко разлагается сподумен.

На участках редкометальных месторождений, обогащенных литием, растения содержат повышенные количества данного металла. Это было доказано для кедра, березы, брусники, рододендрона и других растений, произрастающих на пегматитовых полях в южной тайге Сибири. Намечается возможность биогеохимических поисков редкометальных месторождений.

В грунтовых водах месторождений содержание лития повышается, причем в аридных ландшафтах оно выше (до $n \cdot 10^{-4}$ г/л), чем в гумидных ($n \cdot 10^{-6}$—$n \cdot 10^{-5}$ г/л).

Вокруг медноколчеданных, вольфрамовых, ртутных, молибденовых, золоторудных и других месторождений нередко образуются литиевые водные ореолы, что связывают с сернокислотным выветриванием минералов, содержащих литий. Установлена положительная корреляция между содержанием в водах лития, их pH и содержанием сульфат-иона. Так, например, в грунтовых водах зоны окисления ртутных месторождений с pH-2,6 содержание лития достигло $8{,}5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-4}$ г/л. Фоновое содержание обычно на порядок ниже. Существование

водных литиевых ореолов позволяет искать редкометальные месторождения гидрогеохимическим методом.

Весьма характерен для лития марганцевый барьер. Накопление Li в гидроокислах марганца достигает 1,5%. Гидроокислы, содержащие более 0,5% Li, получили название литиофорита. Их формула $(Li, Al)Mn^{4+}O_2(OH)_2$. Ионы лития занимают в октаэдрах ту же позицию, что и ионы алюминия.

Среднее содержание Li в морской воде $1{,}5 \cdot 10^{-5}$%, следовательно, его талассофильность $4{,}7 \cdot 10^{-3}$, несколько меньшая, чем Ca $(1{,}2 \cdot 10^{-2})$ и K $(1{,}6 \cdot 10^{-2})$, и значительно меньшая, чем Na $(4{,}2 \cdot 10^{-1})$, Mg $(7 \cdot 10^{-2})$ и B $(4 \cdot 10^{-1})$. Вместе с тем Li более талассофилен, чем F $(1{,}5 \cdot 10^{-3})$ и Rb $(1{,}3 \cdot 10^{-3})$. Речные воды содержат почти на два порядка меньше лития, чем океанические $(1{,}1 \cdot 10^{-6}$ г/л). Литий накапливается в Мировом океане. Время его пребывания в океанической воде составляет $5{,}8 \cdot 10^6$ лет, т. е. больше, чем Sr $(3{,}1 \cdot 10^6)$, Rb $(3{,}9 \cdot 10^6)$, и меньше, чем такого характерного талассофила, как Na $(1 \cdot 10^8)$ и даже Mg $(1{,}55 \cdot 10^7$ лет).

Литий сорбируется из морской воды глинами, гидроокислами марганца, глауконитом. Осадочные глины и сланцы несколько обогащены литием $(6 \cdot 10^{-3}$%), повышено его содержание в пелагических глинистых илах Атлантического и Тихого океанов (*G* 3, *G* 11).

При испарении морской воды литий ведет себя аналогично брому и бору — он остается в рапе, что подтверждается средними величинами содержания лития в эвапоритах, которое не превышает $5 \cdot 10^{-4}$%. В соляных формациях количество лития обычно повышено лишь в глинистых прослойках.

Таким образом, основным источником лития для океана служат реки и, возможно, подводный вулканизм. Однако принесенный ими металл в результате физико-химических процессов сравнительно быстро связывается глинами.

Литий был открыт в 1818 г., но его широкое применение стало возможным не так давно. Это важный элемент атомной техники (производство трития, использование в атомных реакторах и т. д.), электротехники, металлургии и т. д. Используются не только соединения лития, но и металлический литий (в сплавах) и его изотопы — $^6Li$ и $^7Li$.

Технофильность Li $1{,}7 \cdot 10^6$, она близка к технофильности Ti $(1{,}7 \cdot 10^6)$, Mg $(1{,}5 \cdot 10^6)$, Ta $(1 \cdot 10^6)$, Al $(1{,}5 \cdot 10^6)$, т. е. металлов, имеющих большое значение в эпоху НТР. По технофильности он сильно уступает Na $(1{,}3 \cdot 10^8)$ и в два раза K $(3 \cdot 10^6)$.

### НАТРИЙ Na (11—22,9898)

Натрий — типичный щелочной металл. Однако по величинам радиуса иона, $K_x$ и другим физико-химическим и геохимическим параметрам он ближе к кальцию, чем к калию. Радиус иона натрия, равный 0,092 нм, определяет возможность его изоморфизма с кальцием в гипогенных условиях, образования кальций-натриевых плагиоклазов. В силикатах зоны гипергенеза изоморфизм отсутствует; как и для кальция, большие размеры иона исключают вхождение натрия в алюмосиликатный каркас глинистых минералов.

Для натрия характерны ионные связи. Общее число его минералов равно 222, большинство из них гипогенные; $m = 88$.

Кларк натрия в литосфере 2,5%, большая часть его атомов входит в состав различных силикатов — полевых шпатов, нефелина, амфиболов и др.

Натрий — типичный литофильный элемент, он концентрируется в гранитном слое. В мантии его мало: в ульт-

Таблица 31. Кларки концентрации натрия

| Системы | *КК* | Системы | *КК* |
|---|---|---|---|
| Ультраосновные породы (мантия?) | 0,2 | Морские водоросли | 0,2 |
| Земная кора (литосфера) | 1 | Сухопутные растения | ~0,01 |
| Изверженные породы: | | Сухопутные животные | 0,1 |
| основные | 0,8 | Соленые озера | 0,*n* |
| средние | 1,2 | Глубинные рассолы, грунтовые воды аридных ландшафтов | *n* |
| кислые | 1,1 | Поверхностные и грунтовые воды гумидных ландшафтов | $n \cdot 10^{-3}$—$n \cdot 10^{-4}$ |
| Биосфера и ее производные: | | Атмосферные осадки в гумидных областях | $n \cdot 10^{-4}$—$n \cdot 10^{-5}$ |
| глины и сланцы | 0,26 | | |
| галолиты (NaCl) | 8 | | |
| гидросфера | 0,4 | | |
| живое вещество | 0,008 | | |
| почвы | 0,25 | | |
| морские солянки | 0,8 | | |

раосновных породах 0,57%, в основных породах — меньше, чем в средних и кислых. В биосфере происходит резкая дифференциация натрия: осадочные породы в основном обеднены этим элементом (в глинах и сланцах 0,66%), он накапливается в соленосных породах (табл. 31).

Натрий играет важную роль во многих гипогенных процессах, является в них главным катионом. В магматических системах его роль особенно велика в щелочных породах. По В. В. Щербине, в ультращелочных породах агпаитового ряда наблюдается значительная концентрация натрия и связанной с ним парагенной ассоциации элементов — окисного железа, титана, циркония, ниобия, хлора, тория и цериевых редких земель.

В газово-жидких включениях минералов гидротермальных систем преобладает NaCl, содержатся и другие натриевые минералы. Натрий — ведущий элемент многих гидротерм.

Сильнощелочные натриевые гидротермы обусловливают натриевый метасоматоз, например альбитизацию пород. Известны низкотемпературные натриевые цеолиты — анальцим и др.

По многим особенностям миграции в биосфере натрий напоминает хлор. Как и хлор, натрий одновалентен, с основными анионами природных вод ($Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $HCO_3^-$) образует легкорастворимые соли, участвует в атмосферной миграции (циклические соли), накапливается в конечных водоемах стока — Мировом океане, бессточных озерах аридных стран, зоне замедленного водообмена артезианских бассейнов.

Миграция натрия тесно связана с хлором, во многих случаях можно говорить об истории NaCl. Однако значительно более высокий кларк натрия (2,50) и катионная природа определяют и существенные отличия его от хлора.

Основной источник подвижного натрия в биосфере — выветривание изверженных пород, а не вулканизм, как у хлора. В отличие от хлора большая часть натрия в зоне гипергенеза материков сосредоточена в горных породах и коэффициент его водной миграции равен *n*, т. е. в десятки и сотни раз меньше, чем у хлора ($n \cdot 10 — n \cdot 100$). Если бы натрий по интенсивности водной миграции был аналогичен хлору,

то в водах Мирового океана и аридных районов не хватило бы анионов $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ и $CO_3^{2-}$ для его нейтрализации. Это привело бы к изменению диссоциации воды, увеличению количества $OH^-$ за счет $H^+$. Воды стали бы резкощелочными.

В живом веществе в среднем $2 \cdot 10^{-2}$% натрия, т. е. меньше, чем кальция, калия и магния. Натрий легко выходит из биологического круговорота. В условиях влажного климата он поступает в воды и уносится за пределы ландшафта. В результате последний обедняется натрием. Воды здесь содержат мало натрия, среди катионов он занимает третье место — после Ca и Mg. Растения в таких ландшафтах также бедны натрием, однако дефицитность его не установлена. Животный мир нуждается в повышенных количествах натрия (доказана необходимость подкормки NaCl коров для повышения их молочности и т. д.).

В условиях сухого климата натрий — характерный элемент испарительной концентрации. Он занимает первое место среди катионов грунтовых и озерных вод и накапливается в солончаковых почвах и растениях, определяет многие геохимические особенности ландшафтов. Натрий в условиях сухого климата нередко избыточен. К важнейшим натриевым минералам солончаков и соляных озер относятся галит NaCl, мирабилит $Na_2SO_4 \times$ $\times 10\ H_2O$, тенардит $Na_2SO_4$, сода $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$, натриевая селитра $NaNO_3$ и др. Эти минералы имеют важное практическое значение и образуют промышленные концентрации.

Таким образом, для истории натрия в ландшафте характерна сравнительно слабая роль биологического круговорота и большое значение водной миграции. В этом отношении он также напоминает хлор: натрий теряется ландшафтом и концентрируется в морях и океанах, а частично и в бессточных областях суши.

В океанической воде содержится 1,035% натрия, или 10,35 г/л. Натрий — характерный талассофил (0,42), приближается в этом отношении к бору (0,40) и значительно превосходит другие катионы — магний, кальций, калий и т. д.

То количество натрия, которое содержится в океане и иловых водах, могло поступить в океан со стоком за 100 млн. лет (т. е. начиная с верхнего мела). Однако солевой состав океана не столь молод, следовательно, имеются процессы, выводящие натрий из океанической воды.

Около половины натрия, поступающего в океан со стоком, снова возвращается на материки с океаническими ветрами. С атмосферными осадками натрий попадает в ландшафты и с речным стоком возвращается в океан. Таким образом, натрий является циклическим элементом. Роль циклического натрия в общем балансе его миграции в гумидных ландшафтах значительна. Часть натрия изымается из океана при испарении морской воды в лагунах и образовании залежей натриевых солей (NaCl, $Na_2SO_4$ и др.). Общее количество этого натрия, по А. П. Виноградову, составляет 10% от количества его, растворенного в морской воде. Значительно больше натрия на материках в осадочных породах (натрий солончаков, соленосных глин, поглощающего комплекса морских отложений и т. д.).

Часть натрия из океанической воды поглощается морскими осадками (поглощающий комплекс морских глин — натриевый) и в дальнейшем при метаморфизме и гранитизации входит в состав возрожденных гипогенных минералов натрия, главным образом альбита. За время геологической истории один и тот же атом натрия, вероятно, не раз поступал в Мировой океан, из-

влекался оттуда донными илами, при гранитизации входил в состав изверженных пород и при выветривании последних снова возвращался в океан. Поэтому определение возраста океана по содержанию в нем солей натрия ненадежно.

В ноосфере история натрия в общих чертах аналогична истории хлора. Основное значение имеет добыча NaCl, в меньшей степени — других натриевых солей, например мирабилита, соды. Так как кларк натрия значительно выше кларка хлора, технофильность его намного ниже, чем у хлора, но того же порядка, что и у кальция,— $1{,}3 \cdot 10^8$.

Ранее использовались только соединения натрия, сейчас в промышленности применяется металлический натрий — вещество крайне активное.

Человек в основном рассеивает натрий, извлекая его из месторождений солей. В культурных ландшафтах влажного климата содержание натрия увеличивается. Однако и в культурном ландшафте натрий не задерживается, легко покидает его вместе со стоком. Орошение пустынь и сухих степей нередко приводит к вторичному засолению — накоплению натрия в ландшафте.

### КАЛИЙ K (19—39,102)

Калий — химический аналог натрия с еще более резко выраженными щелочными свойствами, большей степенью ионности связей. Природный калий представлен тремя изотопами: $^{39}K$ (93,08), $^{41}K$ (6,76), $^{40}K$ (0,0119%).

Кларк калия в литосфере такой же, как и натрия,— 2,50. Калий накапливается в кислых изверженных породах (3,34%). В мантии калия мало (в ультраосновных породах 0,03%). Близость ионных радиусов позволяет Ba, Sr, Rb, Tl, Pb входить вместе с калием в кристаллическую решетку минералов. Это характерная парагенная ассоциация для гипогенных условий. При высоких температурах возможен и изоморфизм с натрием (в микроклине).

Известно 109 минералов калия, причем 75% их образуются в условиях гипергенеза. Способность к минералообразованию, следовательно, небольшая ($m = 42$).

В изверженных породах основная масса калия входит в состав калиевого полевого шпата и слюд (мусковита и биотита), меньшая — лейцита. Калий накапливается в породах поздних стадий магматической дифференциации, в наиболее кислых разностях. Типичные породы калиевого ряда — микроклиновые граниты и связанные с ними пегматиты. Для калиевых гранитов характерно накопление олова, для пегматитов — бериллия, иттрия и иттриевых редких земель, урана. В слабой степени у калия проявляются халькофильные свойства; в пегматитах и других породах известен минерал джерфишерит: $K_6Na(Fe, Cu)_{24}S_{26}Cl$.

В гидротермальных системах калий играет меньшую роль, чем натрий, но существуют и калиевые процессы (грейзенизация и др.). Известны явления щелочного калиевого метасоматоза, приводящие к микроклинизации и мусковитизации полевых шпатов. Еще в большей степени, чем натрий, калий — типичный элемент гранитного слоя и биосферы. В кислых породах, глинах, живом веществе калий накапливается в большей степени, чем натрий и магний. По водной миграции калий отстает от натрия и магния. Это характерно для гидросферы в целом: рек, соляных озер, подземных вод (табл. 32).

Крупный катион калия (по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию, Ri = = 0,133 нм, по В. И. Лебедеву,— 0,225) энергично поглощается отрицательно заряженными коллоидами и прочно удерживается в сорбированном состоянии. Поглощенный калий в глинах со

Таблица 32. Кларки концентрации калия

| Системы | *KK* | $\frac{KK\ K}{KK\ Na}$ | $\frac{KK\ K}{KK\ Mg}$ |
|---|---|---|---|
| Ультраосновные породы (мантия?) | 0,01 | 0,05 | $8 \cdot 10^{-4}$ |
| Каменные метеориты | 0,03 | — | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| Земная кора (литосфера) | 1 | 1 | 1 |
| Изверженные породы: | | | |
| основные | 0,33 | 0,4 | 0,14 |
| средние | 0,92 | 0,8 | 0,8 |
| кислые | 1,33 | 1,2 | 4,4 |
| Биосфера и ее производные: | | | |
| глины и сланцы | 0,91 | 3,5 | 3,1 |
| пелагические илы современного океана: | | | |
| известковые | 0,5 | 2,0 | 1,2 |
| глинистые | 1,08 | 2,3 | 0,9 |
| кремнистые | 0,6 | 2,2 | 1,0 |
| живое вещество | 0,12 | 15 | 6 |
| почвы | 0,5 | 2 | 1,6 |
| гидросфера | 0,015 | 0,04 | 0,2 |
| калийные соли | 6—20 | — | 1—4 |
| атмосферные осадки | $n \cdot 10^{-5}$ | 0,*n*—1 | — |
| реки | $n \cdot 10^{-4}$—$n \cdot 10^{-5}$ | 0,4 | 0,*n*—0,0*n* |
| солоноватые и соленые озера | $n \cdot 10^{-2}$—$n \cdot 10^{-3}$ | 0,*n*—0,0*n* | $n \cdot 10^{-2}$—$n \cdot 10^{-3}$ |
| почвенные растворы засоленных почв | $n \cdot 10^{-3}$—$n \cdot 10^{-1}$ | 0,*n* | 0,*n* |
| глубинные рассолы | $n \cdot 10^{-1}$—$n \cdot 10^{-3}$ | $n \cdot 10^{-1}$—$n \cdot 10^{-3}$ | $n \cdot 10^{-1}$—$n \cdot 10^{-3}$ |

временем переходит в необменное состояние, занимая определенное место в структуре глинистых минералов, главным образом гидрослюд. Их общая формула $[K, (H_3O)]Al_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$.

Часть алюминия в октаэдрических позициях может замещаться магнием и железом. Калий в этих минералах частично вытесняется гидроксонием $H_3O^+$. В зависимости от степени вытеснения различают гидробиотиты, иллиты и другие гидрослюды.

Гидрослюды в биосфере образуются в результате выветривания полевых шпатов, мусковита, биотита и других гипогенных слюд, но возможно и путем гипергенного синтеза. Образование гидрослюд особенно характерно для щелочной среды, менее характерно для нейтральных и слабокислых условий. Этим калий резко отличается от натрия и кальция, которые, как правило, не входят в кристаллическую решетку глинистых минералов. По энергичному поглощению глинами и способности давать вторичные алюмосиликаты калий похож на магний.

Катион калия имеет много общего с катионом аммония (большие радиусы, низкие *ЭК*). Оба катиона входят в решетку тейлорита $(K, NH_4)_2SO_4$ и аммониевого глазерита $(K, NH_4)_3Na[SO_4]_2$. Однако низкая распространенность аммония определяет сравнительно небольшую роль этих связей в геохимии калия. Оба минерала — редкие.

Главные геохимические барьеры для калия — биогеохимический (живое вещество) и сорбционный (глины); меньшую роль играет испарительный барьер (соленые озера, приморские лагуны, подземные воды) и еще меньшую — сульфатный (ярозит, алунит и т. д.).

По химическим свойствам калий —

аналог натрия, по водной миграции в биосфере он больше похож на магний: оба элемента входят в состав глинистых минералов, накапливаются в конечные стадии галогенеза. Парагенные ассоциации калия и магния в гипергенных условиях более характерны, чем калия и натрия, в то время как в гипогенных условиях калий и натрий образуют одну группу (кислые магмы), далекую от магния (основные и ультраосновные породы).

Калий играет важную физиологическую роль в организме растений и животных. В золе многих растений содержится более 10% калия, имеются растения, особенно богатые и требовательные к калию (картофель, подсолнечник и др.). Коэффициент биологического поглощения калия превышает единицу, что определяет его биогенную аккумуляцию в верхних горизонтах почв. Однако биогенная аккумуляция не решает проблему обеспечения организмов калием, он дефицитен в большинстве ландшафтов. Роль биологического круговорота в геохимии калия огромна: почти весь подвижный калий находится в круговороте и только небольшое количество его поступает в природные воды. Коэффициент водной миграции калия в большинстве ландшафтов меньше единицы. Из вод калий активно поглощается организмами и глинами, остается в ландшафте.

Следовательно, сравнительно слабая водная миграция калия обусловлена не слабой растворимостью его соединений, а его активным участием в биологическом круговороте, дефицитностью для организмов и сорбцией глинами.

Среднее содержание калия в морской воде $3{,}8 \cdot 10^{-2}$%, талассофильность его равна 0,016 (у Na — 0,42). Реки приносят со стоком в океан значительно больше натрия, чем калия K/Na = 0,4. Но и принесенный в океан калий почти не сохраняется в морской воде. Он поглощается живым веществом, сорбируется илами. Пелагические илы содержат больше калия, чем натрия. В результате K/Na в воде еще больше уменьшается (до 0,036). Количество калия, которое в настоящее время находится в океанической воде, могло быть принесено реками за 6,4 млн. лет. Это, несомненно, указывает на геологически быстрое извлечение калия из морской воды.

Большое количество калия из морской воды идет на образование глауконитов, группы зеленых гидрослюдистых минералов. Содержание калия в них колеблется от 3,2 до 7,6%. Глауконит может быть продуктом подводного выветривания биотита (гальмиролиза) или продуктом синтеза в морской воде или иловых водах, т. е. может образоваться в процессе седиментогенеза и диагенеза. Эти процессы протекают на огромных пространствах морского дна, преимущественно на небольших глубинах — в условиях шельфа и континентального склона. Известны осадочные породы, на 70—90% состоящие из глауконита (глауконитовые песчаники).

За геологическую историю в глауконитах сконцентрировалось большое количество калия. Глауконитовые минералы известны в отложениях различного возраста, начиная с докембрия. Особенно они были характерны для меловых и палеогеновых морей. Возможно, что непосредственным источником калия в ряде случаев служили разлагающиеся остатки организмов. Фациальные условия образования глауконита весьма разнообразны. Он известен в песчаниках, глинах, опоках, карбонатных породах, фосфоритах и т. д.

Калий — характерный элемент морского галогенеза. Этим путем образовались его промышленные месторождения, используемые для получения удобрений (пермские солеродные моря

Соликамска, северного подножия Гарца и др.). Важнейшие калиевые минералы — сильвин KCl, карналлит $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, полигалит $K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ и каинит $KMg(SO_4)Cl \times \times 3H_2O$.

На основе изучения бром-хлорного отношения в галите, исследования состава вод высокой минерализации, отношения Br/Cl, Na/Cl, K/Cl, K/Br и других коэффициентов разработаны геохимические методы поисков калийных солей (М. Г. Валяшко и др.).

В результате радиоактивного распада $^{40}K$ кларк калия в земной коре уменьшился: 5 млрд. лет тому назад было около 2% $^{40}K$, в настоящее время — 0,0119%. Он был одним из главных генераторов тепла на Земле.

В ходе развития земной коры произошло накопление больших масс калийных солей в условиях аридного климата и обеднение калием гумидных ландшафтов.

Накопление калийных солей неизвестно в докембрии и не характерно для современного галогенеза. Н. М. Страхов считает, что причина отсутствия накопления в отдельные отрезки геологического времени не в необратимой эволюции миграции калия, а в особенностях тектонического развития. Неравномерно шло накопление и глауконита, хотя он осаждался во все геологические эпохи, включая современную.

От докембрия до палеогена среднее содержание калия в глинах Русской платформы уменьшилось приблизительно в полтора раза. Предположительно считается, что причина уменьшения — сокращение площади кристаллических пород — области сноса.

Калий — один из важнейших элементов ноосферы. Резкий дефицит калия в большинстве ландшафтов вызывает необходимость применения калийных удобрений, которые с каждым годом используются все в больших количествах. Технофильность калия — $3 \cdot 10^6$, т. е. намного ниже, чем у натрия ($1{,}3 \cdot 10^8$) и кальция ($2 \cdot 10^8$) и несколько больше магния и алюминия ($1{,}5 \cdot 10^6$).

Отрабатывая месторождения, человек рассеивает калий. В гумидных ландшафтах намечается тенденция к обогащению почв калием, а через них и культурных растений (калий, внесенный с удобрениями в почву, мигрирует слабо). Большие массы калия мигрируют с продуктами сельского хозяйства из стран и областей экспортеров в страны и области импортеры.

Меньшее значение имеет калий в других отраслях народного хозяйства. В металлургии, атомной технике используется металлический калий. Искусственный радиоактивный изотоп $^{42}K$ с периодом полураспада 12,52 лет применяется в химии, медицине, в биологических исследованиях.

### РУБИДИЙ Rb (37—85,47)

В геохимии рубидий обычно рассматривается как аналог калия. В гипогенных процессах, действительно, в поведении обоих элементов много общего, хотя различия в кларках и вносят некоторые коррективы. В биосфере калий и рубидий ведут себя по-разному.

Кларк Rb в литосфере сравнительно высокий — $1{,}5 \cdot 10^{-2}$, т. е. выше, чем у Cu, Zn, Pb, Co, Ni и многих других металлов. Но Rb почти не концентрируется, поэтому он относится к рассеянным элементам. Собственных минералов рубидий не образует.

Рубидий — элемент кислых магм: *KK* его в ультраосновных породах равен 0,01. Особенно характерно накопление рубидия в пегматитах, где литиевые слюды — лепидолиты содержат до 0,5% рубидия, а иногда 1—3% и более. В слюдах, полевых шпатах рубидий изоморфно замещает калий.

Таблица 33. Кларки концентрации рубидия

| Системы | *КК* | $\frac{КК\ Rb}{КК\ K}$ | $\frac{КК\ Rb}{КК\ Cs}$ | $\frac{КК\ Rb}{КК\ Tl}$ |
|---|---|---|---|---|
| Ультраосновные породы (мантия?) | 0,01 | 1 | 0,4 | 1 |
| Каменные метеориты | 0,039 | 1 | 1 | 33 |
| Земная кора (литосфера) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Изверженные породы: | | | | |
| основные | 0,3 | 0,9 | 1,1 | 1,5 |
| средние | 0,7 | 0,76 | — | 1,4 |
| кислые | 1,3 | 1 | 1 | 0,9 |
| Биосфера и ее производные: | | | | |
| глины и сланцы | 1,3 | 1,4 | 0,4 | 1,3 |
| песчаники | 0,4 | — | — | — |
| известняки и доломиты | 0,02 | — | — | — |
| сульфатолиты и галолиты | <0,01 | — | — | — |
| осадочные железные руды | 0,046 | — | — | — |
| бокситы | 0,06 | — | — | — |
| почвы | 0,4 | 0,8 | (0,3) | — |
| гидросфера | 0,0013 | 0,086 | 13 | 13 |
| реки | $n\cdot10^{-6}$—$n\cdot10^{-5}$ | 0,$n$—0,$n$ | — | — |
| живое вещество | 0,033 | 0,27 | — | — |
| сухопутные растения | 0,04 | 0,16 | — | — |
| морские водоросли (ламинарии) | 0,027 | 0,08 | — | — |
| угли (зола) | 13 | — | — | — |
| глубоководные океанические глины | 0,7—1,0 | 0,7 | 3 | 0,8 |

Природный рубидий представлен двумя изотопами с массовыми числами 85 (72,15%) и 87 (27,85%). $^{87}Rb$ радиоактивен (β-распад), при распаде превращается в $^{87}Sr$. На распаде $^{87}Rb$ основан рубидиево-стронциевый метод определения абсолютного возраста. Так как константа полураспада $^{87}Rb$ ($5\cdot10^{10}$ лет) очень большая, этот метод пригоден для изучения самых древних формаций. Искусственно получено свыше десяти радиоактивных изотопов рубидия, все они короткоживущие.

Анализ кларков концентрации показывает, что рубидий менее биофилен и гидрофилен, чем калий, но энергичнее калия сорбируется глинами (табл. 33).

Рубидий обладает более щелочными свойствами, чем калий. Все соли этого металла легкорастворимы, поэтому рубидий никогда не насыщает природные воды (сказывается и небольшой кларк), и его гипергенные минералы неизвестны.

Законы растворимости солей не определяют миграцию рубидия, и, хотя его соли лучше растворимы, чем соли калия, интенсивность водной миграции рубидия ниже.

Важнейший фактор осаждения рубидия из вод — сорбция глинистыми минералами, которая протекает энергичнее, чем у калия, в связи с более крупным радиусом иона рубидия (по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию, 0,149 нм, по В. И. Лебедеву,—0,240). Возможно, что часть сорбированного рубидия со временем переходит в необменное состояние, закрепляясь в узлах кристаллической решетки глин, где он замещает калий. Наиболее интенсивно сорбция рубидия протекает в щелочной среде из натриевых вод; из каль-

циевых вод кальций поглощается сильнее рубидия.

В живом веществе меньше рубидия, чем в почвах, и, таким образом, ни при участии животных, ни при участии растений биологический круговорот не благоприятствует накоплению рубидия в почвах. Этим рубидий резко отличается от калия. Биофильность рубидия почти в 4 раза ниже, чем калия. *Рубидий не является аналогом калия в биогенной миграции.* По биофильности рубидий ближе к барию, свинцу и меди.

По водной миграции в ландшафтах рубидий аналогичен калию. Его коэффициент водной миграции меньше 1 (местами $<0{,}1$). Возможно, $K_x$ рубидия несколько меньше $K_x$ калия (он более легко сорбируется глинами).

В сухом климате рубидий, как и калий, менее подвижен, чем во влажном. Рубидий участвует в испарительной концентрации, однако его накопление в водах соленых озер невелико, так как он все время сорбируется илами. Максимальное содержание в воде этого элемента наблюдается перед началом осаждения карналлита, с которым в осадок уходит почти весь рубидий.

Рубидий поступает в океан с речным стоком; его содержание в морской воде по сравнению с речной почти на два порядка выше. Талассофильность рубидия $1{,}3 \cdot 10^{-3}$, она близка к фтору ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$), олову ($1{,}2 \cdot 10^{-3}$), молибдену ($9 \cdot 10^{-4}$), урану ($8 \cdot 10^{-4}$) и на порядок ниже, чем у калия ($1{,}6 \cdot 10^{-2}$). Это указывает на более легкое извлечение рубидия из морской воды и переход его в осадки (сорбция глинистыми илами). Глины и сланцы содержат относительно больше рубидия, чем калия: $KK\,\mathrm{Rb} : KK\,\mathrm{K} = 1{,}4$.

Частично рубидий поглощается глауконитами морского дна. Неглинистые морские отложения обеднены рубидием.

При испарении океанической воды рубидий концентрируется вместе с калием в карналлите (до 0,18% при среднем содержании 0,01), который содержит примесь изоморфной соли $RbCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Соляные отложения других типов обеднены рубидием. Постоянная валентность рубидия, незначительная роль биогенной миграции в его истории, низкая интенсивность водной миграции определяют сравнительную неизменность геохимии рубидия в ходе геологической истории.

Периоды концентрации рубидия в биосфере совпадали с периодами концентрации калия. Так, в конце палеозоя (пермь) накопились большие массы карналлита, обогащенного рубидием. Хотя общее направление исторической геохимии рубидия — рассеяние, намечается и слабая противоположная тенденция — накопление в залежах калийных солей, в воде соленых озер, подземных рассолах.

В народном хозяйстве используются ничтожные количества рубидия, технофильность его самая низкая — $1{,}3 \cdot 10^5$ (ниже, чем таллия, редких земель, ванадия, ниобия, бериллия).

Соединения рубидия нашли некоторое применение в производстве фотоэлементов, аналитической химии, медицине, перспективно его использование в катализе. Рудой на рубидий могут служить лепидолиты из пегматитов, карналлиты. Следует ожидать резкого увеличения потребления рубидия, так как его сверхнизкая технофильность не имеет рационального обоснования. Если предположить, что технофильность рубидия достигнет той же величины, что и цезия ($5 \cdot 10^6$), то его ежегодное мировое производство составит 75 000 кг.

В целом для ноосферы характерна та же тенденция в истории рубидия, что и для земной коры, биосферы — рассеяние.

**ЦЕЗИЙ Cs (55—132,905)**

Цезий — самый электроположительный элемент из известных на Земле. Он обладает наиболее выраженными щелочными свойствами. И в химическом и в геохимическом отношении цезий больше всего похож на рубидий. Его соли также легко растворимы, и различия в их растворимости не влияют на миграцию этого металла. Катион цезия обладает наибольшим радиусом среди других простых катионов.

По Н. В. Белову и Г. Б. Бокию, Ri $Cs^+$ составляет 0,165 нм, по В. И. Лебедеву,— 0,260. А. Е. Ферсман подчеркивал исключительную склонность цезия к рассеянию. *ЭК* цезия 0,30 — минимальный среди катионов, энергия кристаллической решетки простых солей цезия (CsCl и др.) низкая. Ферсман отмечал также нечетность цезия — свойство, характерное для рассеянных элементов (нечетность порядкового номера, атомной массы, валентности, группы периодической системы).

Кларк цезия в литосфере — $3{,}7 \cdot 10^{-4}$%. Это элемент земной коры и кислых пород, в которых его среднее содержание составляет $5 \cdot 10^{-4}$% (в ультраосновных $1 \cdot 10^{-5}$, основных $1 \cdot 10^{-4}$%). Особенно характерно накопление цезия в остаточных продуктах кислой магмы. В пегматитах обнаружен цезиевый минерал поллуцит (алюмосиликат). Среди вулканических минералов известен также авогадрит — борофторид калия и цезия (K, Cs) $BF_4$.

В изверженных породах цезий вместе с рубидием замещает калий в полевых шпатах и слюдах. В зоне гипергенеза цезий самостоятельных минералов не образует.

Природный цезий представлен одним стабильным изотопом — $^{133}Cs$, искусственно получено более 15 радиоактивных изотопов. Из них наиболее важен $^{137}Cs$ ($T_{1/2}$= 33 г), получаемый в реакторах и при ядерных взрывах.

В живом веществе около $1 \cdot 10^{-5}$% цезия, что отвечает биофильности 0, 026. Она ниже, чем у калия (0,12), но больше, чем у натрия (0,008) и лития (0,003). По биофильности цезий близок к рубидию (0,03) и магнию (0,02).

По особенностям миграции в ландшафтах цезий ближе всего к рубидию. Благодаря большей величине ионного радиуса он сильнее поглощается глинами. Это определяет ведущую роль сорбционного барьера в концентрации цезия в зоне гипергенеза. Он накапливается больше в океанической воде, чем в речной, но его таласофильность низкая — $1 \cdot 10^{-4}$, значительно ниже, чем у других щелочных металлов — рубидия ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$), лития ($4{,}7 \cdot 10^{-3}$), калия ($1{,}6 \cdot 10^{-2}$), натрия ($4{,}2 \cdot 10^{-1}$). Следовательно, цезий легче других металлов извлекается из морской воды и переводится в твердую фазу. Основной процесс — сорбция илами, гидрослюдами и др. Океанические пелагические илы обогащены цезием, кларк его наиболее высок в глинах и сланцах — $1{,}2 \cdot 10^{-3}$%. Время пребывания цезия, принесенного реками, в океане составляет $1{,}5 \cdot 10^5$ лет, т. е. меньше, чем у рубидия ($3{,}9 \cdot 10^6$ лет), и намного меньше, чем у калия и особенно натрия ($1 \cdot 10^8$ лет).

Цезий также осаждается с карналлитом, образует с ним изоморфную соль $CsCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. В стассфуртских карналлитах содержится до $5 \cdot 10^{-3}$% Cs (*KK*13). Однако в отличие от рубидия цезий не весь переводится в осадок, часть его остается в жидкой фазе.

Анализ кларков концентрации подтверждает близость калия, рубидия и цезия: все три элемента образуют единый ряд по степени биофильности, талассофильности, глинофильности. Цезий в этом ряду наименее биофиль-

**Таблица 34. Кларки концентрации цезия**

| Системы | *KK* | *KK* Cs / *KK* K | *KK* Cs / *KK* Rb | *KK* Cs / *KK* Ba |
|---|---|---|---|---|
| Ультраосновные породы (мантия?) | 0,027 | 2,7 | 2,7 | 18 |
| Каменные метеориты | 0,027 | 0,9 | 0,8 | — |
| Земная кора (литосфера) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Изверженные породы: | | | | |
| основные | 0,27 | 0,8 | 0,9 | 0,5 |
| кислые | 1,3 | 0,9 | 1 | 1 |
| Биосфера и ее производные: | | | | |
| глины и сланцы | 3,2 | 3,5 | 2,4 | 2,6 |
| почвы | (1,3) | (2,6) | 3 | 1,8 |
| живое вещество | ~0,027 | ~0,22 | ~0,8 | 0,5 |
| гидросфера | $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,07 | 0,07 | 3,3 |
| реки | $3 \cdot 10^{-5}$ | *n*—0,*n* | *n* | *n*—0,*n* |
| известняки и доломиты | 0,*n* | — | — | — |
| глубинные рассолы | 0,16 | 0,*n*—*n* | 1—0,*n* | *n*—0,*n* |
| глинистые пелагические илы современного океана | 2,7 | 2,5 | 2,7—4 | 1 |
| карналлиты | 13 | 2—0,7 | — | — |

ный и талассофильный элемент и наиболее глинофильный. Это элемент с наименьшей интенсивностью водной миграции, особенно легко переходящий из природных вод в твердую фазу. Живое вещество, вероятно, не играет роли в концентрации цезия, не характерны для него и нерастворимые минералы. Поэтому единственным эффективным механизмом, переводящим цезий из вод в твердую фазу, служит сорбция глинистыми минералами (табл. 34).

Несомненна также геохимическая близость цезия и бария. Однако в истории бария большую роль играет поглощение живым веществом, он осаждается на сульфатном и карбонатном барьерах ($BaSO_4$, $BaCO_3$).

Технофильность цезия $5 \cdot 10^6$ такая же, как у кобальта, и больше, чем у алюминия и магния.

## ГЛАВА 22
## ГЕОХИМИЯ ГАЛОГЕНОВ

Галогены — наиболее электроотрицательные элементы, антиподы щелочных металлов. Их положение в геохимической классификации элементов для гипогенных и гипергенных систем различно. Так, в биосфере йод по особенностям миграции больше похож на азот, чем на бром. В гидротермальных и магматических системах йод не является аналогом азота, он более похож на своего соседа по периодической системе — бром.

### ФТОР F (9—18,9984)

Фтор, как и другие начальные элементы групп периодической системы (Li, Be, B и т. д.), по химическим свойствам во многом отличается от последующих членов — хлора, брома, йода. Отличия имеют двойственный характер. С одной стороны, фтор — самый электроотрицательный элемент, он химически чрезвычайно активен, взаимодействует почти со всеми элементами[1], причем реакции характеризуются большими энергиями связи, экзотермичностью (исключая реакции с кислородом). С другой стороны, фториды менее растворимы, чем хлориды и бромиды. Для геохимии фтора большое значение имеет плохая растворимость $CaF_2$ (около $2{,}10 \cdot 10^{-3}$%). Последнее обстоятельство предопределяет возможность осаждения фтора на кальциевом барьере.

Важная особенность фтора —

[1] Даже с инертными газами фтор образует химические соединения — $XeF_2$, $XeOF_4$ и др.

склонность к образованию комплексных соединений. Многие комплексы устойчивы, не гидролизуются и слабо диссоциируют. Часть ионов такого типа хорошо растворима, что создает возможность миграции фтора в комплексной форме. Наибольшее значение имеет его способность давать комплексы с Al, Si, Fe, Ca, Mg, B. Для сильнокислых вод (pH<2) возможны комплексы с Ti, Zr, Hf, Sc, TR типа $ZrF_3^+$ и др. В водах с pH 2—6 число комплексов уменьшается. В гидротермальных системах важную роль играют различные фторидные комплексы олова, вольфрама и других металлов (см. гл. 11, рис. 52).

Большие размеры иона фтора позволяют ему замещать в кристаллических решетках апатита, слюд, амфиболов и других гипогенных минералов ионы $O^{2-}$, $OH^-$, $Cl^-$. Особенно характерен фтор для апатита (фторапатит — 3,4% F) и слюд ($0{,}0n$—$n\%$). В кварце и полевых шпатах он находится в газово-жидких включениях. Основной гипогенный минерал фтора — флюорит ($CaF_2$ — плавиковый шпат).

Анион фтора сорбируется положительно заряженными коллоидами. Особенно велика поглотительная способность у гидроокиси алюминия. При этом фтор обменивается на $OH^-$ (процесс легко протекает в кислой среде).

Кларк фтора в литосфере 0,065. Он накапливается в кислых изверженных породах (0,08), несколько меньше его в средних породах (0,05), меньше в основных (0,037) и совсем мало в ультраосновных (0,01) и каменных метеоритах ($2{,}8 \cdot 10^{-3}\%$).

Фтор играет важную роль в магматическом процессе, особенно в поздних его стадиях. Еще важнее роль фтора в гидротермальных системах, в которых он может быть ведущим элементом. Многие промышленные концентрации фтора — флюоритовые месторождения имеют гидротермальный генезис.

В биосфере происходит дифференциация фтора, но в целом в осадочных породах его содержание ниже, чем в гранитоидах: в глинах и сланцах — 0,05%; известняках и доломитах — 0,033; песчаниках — 0,024%.

Важным источником фтора для биосферы служит вулканизм. Кислые вулканические дымы богаты фтором. В дымах Везувия, вулканов Гавайи содержится до 2,5 об.% HF. С атмосферными осадками или морской водой (для подводных вулканов) вулканический фтор включается в гипергенную миграцию. Богаты фтором и некоторые термальные воды (до $n \cdot 10^{-2}$ г/л).

Известно 86 минералов фтора, что свидетельствует о его значительной способности к минералообразованию: $m = 1\,300$ (но более низкой, чем у хлора, $m$ которого равен 6 000).

Анализ кларков концентрации (табл. 35) выявляет характерные геохимические особенности фтора: 1) резко выраженную литофильность, связь с гранитным слоем и 2) низкую талассофильность не только по сравнению с хлором и бромом, но и кальцием и бором. *Несмотря на исключительно высокую химическую активность, интенсивность водной и биогенной миграции фтора ниже, чем у других галогенов, бора и кальция.*

Живое вещество в среднем содержит $5 \cdot 10^{-4}\%$ фтора, что указывает на его низкую биофильность (0,007). Она намного ниже, чем у хлора (1,1), брома (0,75), бора (0,83), и близка к биофильности кремния (0,01) и никеля (0,008). Животные содержат фтора больше, чем растения, морские животные больше, чем пресноводные и наземные. У животных основная масса фтора содержится в скелете, перьях, волосяном покрове, роговых образованиях, меньше — в мышечной и нервной тканях.

Таблица 35. Кларки концентрации фтора

| Системы | $KK$ | $\frac{KK\,F}{KK\,Br}$ | $\frac{KK\,F}{KK\,Cl}$ | $\frac{KK\,F}{KK\,B}$ | $\frac{KK\,F}{KK\,Ca}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Ультраосновные породы (мантия?) | 0,15 | 0,6 | 0,5 | 1,9 | 0,6 |
| Каменные метеориты | 0,4 | — | — | — | — |
| Земная кора (литосфера) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Изверженные породы: | | | | | |
| основные | 0,5 | 0,3 | 1,6 | 0,25 | 0,2 |
| кислые | 1,2 | 1,0 | 0,8 | 0,24 | 2,4 |
| средние | 0,7 | 0,3 | 1,1 | 0,35 | 0,5 |
| Биосфера и ее производные: | | | | | |
| глины и сланцы | 0,7 | 0,2 | 0,8 | 0,2 | 0,9 |
| известняки и доломиты | 0,5 | — | — | 0,4 | 0,04 |
| пески и песчаники | 0,36 | — | — | — | — |
| гидросфера | 0,002 | $6\cdot10^{-5}$ | $2\cdot10^{-5}$ | $5\cdot10^{-3}$ | 0,15 |
| живое вещество | 0,007 | 0,01 | $6\cdot10^{-3}$ | $9.10^{-3}$ | 0,04 |
| почвы | 0,3 | — | 0,6 | 0,4 | 0,6 |
| атмосферные осадки гумидных районов | $n\cdot10^{-4}$— $n.10^{-5}$ | $n\cdot10^{-2}$— $n\cdot10^{-3}$ | 0,1— 0,01 | 0,1— 0,01 | — — |
| реки | $n\cdot10^{-4}$— $n.10^{-3}$ | $n.10^{-2}$ | — | 1—01 | — |
| солоноватые и соленые озера, содовые подземные воды | $10^{-2}$—$10^{-1}$ | $n\cdot10^{-3}$— $n\cdot10^{-5}$ | — | $12\cdot10^{-3}$ | — |
| озерные илы | 1 | — | — | — | — |
| пресные воды артезианских бассейнов | $<1\cdot10^{-3}$ | — | — | — | — |

Важным источником фтора для животных и человека служит питьевая вода. При дефиците фтора у человека развивается кариес зубов, при избытке — тяжелые заболевания зубов и других органов (флюороз). Дефицит и избыток фтора наблюдаются и у домашних животных. Менее изучена роль фтора в растениях.

Растворенный в водах фтор замещает гидроксил в апатите костей, поэтому по содержанию фтора в ископаемых костях можно косвенно судить об их геологическом возрасте. Так, кости миоценовых лошадей содержат 1,7—2,6% фтора, а кости современных лошадей — лишь 0,01—0,03%.

По особенностям миграции фтора выделяются три резко отличных группы ландшафтов: 1) гумидные ландшафты на породах с кларковыми содержаниями фтора, 2) аридные ландшафты на аналогичных породах, 3) вулканические ландшафты и ландшафты на породах, сильно обогащенных фтором (на фосфоритах, нефелиновых сиенитах с апатитом, участках флюоритовых месторождений и т. д.).

В гумидных ландшафтах наблюдается энергичная водная миграция фтора. Важным источником фтора служат атмосферные осадки. Фтор, как и хлор,— «циклический элемент», участвует в круговороте воды океан — материк. Возможно, что в холодном гумидном климате атмосфера — главный источник подвижного фтора в ландшафте.

Первоисточником фтора в почвах (наряду с атмосферными осадками) служат горные породы. Кислая среда благоприятствует вымыванию

фтора из почв и коры выветривания.

Реки гумидных ландшафтов обычно содержат не более $2 \cdot 10^{-4}$ г/л фтора, часто $n \cdot 10^{-5}$ и менее. Коэффициент водной миграции фтора 2—5, т. е. значительно ниже, чем у хлора, и примерно такой же, как у кальция, натрия и магния.

В большинстве гумидных ландшафтов наблюдается дефицит фтора и связанное с ним широкое распространение кариеса зубов у населения. Для борьбы с этим заболеванием проводится фторирование питьевой воды. В США такой водой пользуются более 40 млн. человек. В результате заболеваемость кариесом снизилась на 40—70%. Фторирование применяется в Европе и в СССР. Однако фторированием воды надо пользоваться осторожно, так как могут быть и отрицательные последствия этого мероприятия.

Вероятно, возможны и другие пути восполнения недостатка фтора. Так, доказано, что чай содержит повышенные количества этого элемента. Возникает вопрос, как влияет широкое потребление чая на состояние костной системы человека, его зубов в Средней Азии, Казахстане, Сибири, где население пьет много чая.

В аридных ландшафтах почвы и континентальные отложения всегда богаты кальцием, и это ослабляет миграцию фтора. В элювиальных почвах степей и пустынь он менее подвижен, чем в кислых почвах. Малоподвижен фтор и в карбонатной коре выветривания. В поверхностных и грунтовых водах степей и пустынь возможна испарительная концентрация фтора, в результате которой он накапливается в засоленных почвах вместе с гипсом и другими кальциевыми минералами.

Испарительная концентрация фтора особенно характерна для содовых озер. Объясняется это низким содержанием в воде озер кальция и магния и распространением в их бассейнах гранитоидов.

Часто содержат много фтора термальные щелочные воды в районах молодого магматизма. Включение таких вод в гипергенную миграцию и их испарение приводит к сильному накоплению фтора.

В связи с низким содержанием в водах содовых озер кальция и магния в осадках фтор связывается с натрием. Так, в осадках калифорнийского содового озера Сёрлз с минерализацией 33,6% установлены следующие минералы: сульфогалит $2Na_2SO_4 \times \times NaCl \cdot NaF$, шайерит $Na_2SO_4 \cdot NaF \times \times NaCl$, галеит $Na_2SO_4 \cdot Na(F, Cl)$.

Аридные ландшафты в основном хорошо обеспечены фтором, кариес зубов у населения развит слабее, чем во влажном климате. При испарительной концентрации содержание фтора в воде повышается настолько, что он становится избыточным.

В вулканических ландшафтах в периоды извержений глубинный фтор поступает в воздух, почвы, воды, растения. В аридном климате этот фтор надолго задерживается в ландшафте, а в гумидном сравнительно быстро покидает его со стоком.

Флюороз в вулканических ландшафтах поражает не только людей, но и домашних животных, у которых развивается истощение, анемия, хромота, изменение рогов и копыт, понижается продуктивность. В Исландии флюороз усиливается во время извержений и ослабевает в периоды вулканического покоя, когда реки сбрасывают избыточный фтор в океан. Флюороз наблюдается также в районах флюоритовых, фосфоритовых и апатитовых месторождений.

В бессточных впадинах Забайкалья, вблизи флюоритовых месторождений, при испарительной концентрации накапливаются алюмофториды — минералы геарксутит $Ca_5AlF_5(OH)_5 \times$

$\times H_2O$, кридит $Ca_3(AlF_5)_2SO_4(OH)_6\times$ $\times 2H_2O$ и др.

Содержание фтора нередко повышается и в подземных водах рудных месторождений, поэтому его определение в водах может применяться при гидрогеохимических поисках различных типов рудных месторождений. На месторождениях установлены и биогеохимические ореолы фтора.

Пресные воды артезианских бассейнов обычно не насыщены фтором, в водоносных горизонтах преобладают процессы растворения фторсодержащих минералов вмещающих пород (главным образом флюорита). Предел этого процесса связан с достижением произведения растворимости $CaF_2$, поэтому в подземных водах кальций и фтор нередко являются антагонистами.

При наличии в водах бора кальций может не препятствовать миграции фтора, так как $BF_4^-$ дает с кальцием растворимое соединение. Щелочные содовые воды, в которых понижено содержание главного осадителя фтора — кальция, обогащаются фтором до $1{,}5\cdot10^{-2}$ г/л. Примером подобных вод могут служить трещинные воды некоторых изверженных пород, особенно гранитоидов с пегматитами и другими образованиями, богатыми фтором. Фтором обогащены и содовые воды, связанные с породами красноцветной формации.

Сильно обогащены фтором глубокие трещинные воды агпаитовых нефелиновых сиенитов, содержащих легкорастворимый минерал виллиомит — NaF. В Ловозерском щелочном массиве (Хибины) рассолы из глубоких горных выработок содержат до 15 г/л фтора, много кремнезема, pH их достигает 12. Это щелочные фторсиликатные рассолы, в которых фтор и кремний определяют анионный класс вод.

В местах встречи фтороносных вод с гипсоносными и другими породами, богатыми кальцием, с кальциевыми водами возникает кальциевый барьер. Возможно, что на этом барьере образовались некоторые концентрации ратовкита — метаколлоидной землистой разности флюорита. Ратовкит иногда образует цемент в песчаниках красноцветной формации. Его спутниками являются палыгорскит и халцедон, т. е. минералы, характерные для содового эпигенеза. Эпигенетический ратовкит встречается также в доломитовых известняках и доломитах подмосковного карбона.

Кларк фтора в гидросфере $1{,}3\times$ $\times 10^{-4}$%. Главным источником фтора для океана служил надводный и подводный вулканизм, т. е. дегазация мантии и магм земной коры. Роль выветривания и речного стока была невелика.

Основная форма фтора в морской воде — $F^-$. Морская вода не насыщена $CaF_2$, фтористые минералы из нее не осаждаются, но фтор энергично извлекается из морской воды, так как талассофильность его низкая — 0,0015, намного меньше, чем у хлора (111), брома (30), йода (0,1), серы (1,9), бора (0,4).

Из морской воды фтор поглощается в основном апатитовой молекулой, в которой он частично замещает $OH^-$ и $Cl^-$. Биогенное накопление, вероятно, не существенно. При испарительной концентрации фтор накапливается и осаждается в виде флюорита. Максимум фтора осаждается в конце доломитовой и начале сульфатной стадии, поэтому флюорит связан с осадочными доломитами, гипсами и ангидритами.

История фтора в биосфере тесно связана с вулканизмом. В эпохи горообразования, вулканизма, широкого развития аридного климата биосфера обогащалась фтором, и это не могло не влиять на эволюцию и видообразование. Эпохи ослабленного вулканиз-

ма, преобладания пенепленизированного рельефа, гумидных и теплых климатов были отмечены низким содержанием фтора в ландшафтах, что также должно было влиять на видообразование. Палеобиогеохимия фтора — интересная и важная научная проблема.

Так как в ходе геологической истории (архей — кайнозой) наблюдалось общее ослабление вулканизма, можно предположить, что и поступление фтора в биосферу постепенно ослабевало. Однако он постепенно накапливался в системах биосферы — осадочных породах и водах.

Основным источником фтора для ноосферы являются месторождения плавикового шпата $CaF_2$, меньшую роль играют апатит, криолит и другие минералы фтора. Технофильность его невысокая — $1 \cdot 10^7$.

Человек рассеивает фтор, т. е. по отношению к этому элементу играет роль энтропийного фактора. В земной коре широко развиты антиэнтропийные процессы концентрации фтора. Они более характерны для магм, гидротермальных растворов и менее — для биосферы. Таким образом, человек усиливает те тенденции геохимии фтора, которые проявились уже в биосфере.

Главный потребитель плавикового шпата — металлургия. Этот минерал находит также применение в стекольной, керамической, цементной, химической и оптической промышленности. Широко используются и такие соединения фтора, как плавиковая кислота, фторид натрия и др. В XX в. получены синтетические фторорганические соединения, неизвестные в биосфере. В связи с огромной химической активностью фтор не может существовать в свободном состоянии ни в биосфере, ни в земной коре, ни в мантии. Но эти же качества обусловили возможность его получения в ноосфере. Элементарный фтор входит в состав ракетного топлива.

Культурные ландшафты местами обогащаются фтором за счет сжигания угля, поступления отходов химической и металлургической промышленности.

Содержание фтора в растениях вблизи специализированных промышленных предприятий возрастает в десятки раз и достигает $n \cdot 10^{-2}\%$ (на сухую массу). Фтор поглощается листьями из атмосферы, растения болеют. Огромная химическая активность фтора, его ядовитость требуют внимания к балансу фтора в ландшафте. Обеспечение оптимального режима фтора в организме человека, домашних животных и культурных растений — важная практическая проблема.

### ХЛОР Cl(17—35,453)

В химии известны различные валентности хлора, но в земной коре имеет значение преимущественно одновалентный отрицательный хлор. Высокое сродство к электрону и большая электроотрицательность определяют свойства этого аниона.

Геохимическая история хлора — это фактически история аниона — $Cl^-$ и различных хлоридных комплексов, особенно характерных для гидротермальных систем. В биосфере комплексообразование выражено слабо, и в водах обычно присутствует простой ион $Cl^-$. Большой радиус $Cl^-$ (0,181 нм) в сочетании с одновалентностью определяет низкие величины $ЭК$ (0,25), хорошую растворимость солей. Все распространенные хлориды — Ca, Mg, Na, K, Sr, Ba и т. д.— легкорастворимы. Отрицательный заряд почти исключает поглощение хлора коллоидами, заряженными, как правило, отрицательно (глины, гумус и др.). Поэтому для хлора в зоне гипергенеза не характерны физико-химиче-

ские барьеры. Хлор — очень энергичный водный мигрант. Только в сухом климате он накапливается на испарительном барьере.

Хлор явно тяготеет к верхней части земной коры, к кислым породам. Если в ультраосновных и основных породах его среднее содержание составляет $5 \cdot 10^{-3}$%, то в кислых оно почти в 5 раз больше — $2{,}4 \cdot 10^{-2}$. Важнейшим минералом хлора в изверженных породах является хлорапатит $Ca_5(PO_4)_3Cl$.

В гидротермальных системах хлор образует растворимые комплексы со многими металлами. Газово-жидкие включения минералов представляют собой в основном хлоридные рассолы. Современные гидротермы также имеют нередко хлоридный состав.

Число минералов хлора, преимущественно хлоридов, составляет 97, поэтому его способность к минералообразованию $m$ равна почти 6 000 (как у H, S, P, Zn, Ni, V, Cr, N, Li, Cs, Mn).

Самый распространенный минерал хлора в зоне гипергенеза — галит NaCl, реже встречаются хлориды калия, магния, кальция. Хлориды других металлов редки и очень редки.

Хлор обладает большой способностью к концентрации, $KK$ для NaCl равен 353.

Основные геохимические особенности хлора четко выявляются при анализе его кларков концентрации (табл. 36).

Анализ $KK$ показывает:

1. Связь хлора с земной корой, а в ее пределах — с верхней частью (в ультраосновных породах $KK = 0{,}3$).

2. Исключительную роль водной миграции в его истории, накопление в морях и продуктах испарения морской воды, обеднение континентов хлором (в целом).

3. Недостаточность процессов выветривания горных пород для накопления хлора в гидросфере.

**Таблица 36. Кларки концентрации хлора**

| Системы | $KK$ | Системы | $KK$ |
|---|---|---|---|
| Ультраосновные породы (мантия?) | 0,3 | Биосфера и ее производные: | |
| Земная кора (литосфера) | 1 | глины и сланцы | 0,9 |
| Изверженные породы: | | почвы | 0,5 |
| основные | 0,3 | галолиты | 1000$n$ |
| средние | 0,6 | хлоридные рассолы | 100$n$ |
| кислые | 1,4 | гидросфера | 111 |
| | | живое вещество | 1,1 |
| | | реки гумидных районов | 0,0$n$ |
| | | атмосферные осадки гумидных районов | 0,00$n$ |
| | | атмосферные осадки аридных районов | 0,$n$ |

Важнейшим концентратором хлора в биосфере служит Мировой океан, где его содержание составляет 1,93%. Хлор — наиболее талассофильный элемент. Ветры с океана приносят на материки значительное количество хлора ($Cl^-$), который с атмосферными осадками попадает в ландшафт, а затем с речным стоком возвращается в океан. Поэтому хлор относится к циклическим элементам, атмосфера для многих ландшафтов является важным и даже основным источником хлора.

В большом круговороте веществ материки в общем слабо задерживают хлор из-за отсутствия эффективных геохимических барьеров. Последние действуют только в аридных бессточных районах, где круговорот не замкнут.

В живом веществе в среднем содержится $2 \cdot 10^{-2}$% хлора, т. е. приблизительно столько же, сколько в литосфере. Биофильность его высокая — 1,1, близка к кислороду (1,5), сере (1), фосфору (0,75), бору (0,83), брому

(0,71). Биофильность хлора почти на порядок выше важнейших металлов живого вещества — кальция (0,17) и калия (0,12).

Физиологическая роль хлора лучше изучена в животных организмах, чем в растениях. У животных хлор вместе с натрием входит в состав крови, обеспечивает осмотическое давление жидкостей. Желудочный сок содержит около 0,5% HCl. Известны и хлорорганические соединения. Таким образом, в живых организмах хлор образует как ионные, так и неионные связи.

Среди растений известны виды, концентрирующие хлор, который и в их теле находится преимущественно в форме $Cl^-$. Такими «хлорными растениями» являются солерос и другие мокрые солянки, содержащие до 50% хлора в золе (в среднем 15—17%).

В тундре, тайге, лесах умеренного пояса, влажных тропиках, горных лугах и других гумидных ландшафтах хлор ведет себя как типичный циклический элемент. Он поступает в ландшафт из горных пород и с атмосферными осадками, содержащими обычно $n — 0{,}n$ мг/л хлора. В биологических круговоротах и на физико-химических барьерах хлор не задерживается, а с речным стоком выносится в моря. В реках и озерах таких районов мало хлор-иона. Он занимает третье место среди анионов после $HCO_3^-$ и $SO_4^{2-}$. Коэффициент водной миграции хлора, получаемый при расчете на содержание в породах (или на кларк литосферы), составляет $n \cdot 100$. Однако часть хлора поступает в воды не из пород, а из атмосферы, поэтому истинный коэффициент водной миграции ниже — $n \cdot 10 — n \cdot 100$.

В гумидном климате возможно обогащение ландшафта хлором за счет приноса атмосферными осадками с близлежащих морей. В Западной Европе в приморских районах дождевая вода местами содержит до 300 мг/л хлора, т. е. почти в 100 раз больше нормы. Однако в большинстве случаев гумидные ландшафты бедны хлором, воды им не насыщены, минералы хлора не образуются. Дефицит хлора у растений в подобных ландшафтах неизвестен, но животные, вероятно, испытывают его недостаток.

В аридных ландшафтах хлор нередко является ведущим элементом. Большую роль в его миграции играет ветер, переносящий соленую пыль, поднятую с солончаков. Атмосферные осадки часто содержат больше хлор-иона, чем в гумидных районах (обычно десятки миллиграммов на 1 л). Подсчеты свидетельствуют об огромном выносе хлора с акватории Каспийского моря, с сухого русла Узбоя и других засоленных территорий.

Элювиальные почвы аридных районов также богаче хлором, чем кислые выщелоченные почвы областей с влажным климатом. Хлор здесь слабее выщелачивается из почвы, большую роль играет атмосферный принос. Поэтому и растения богаче хлором.

Хлор участвует в испарительной концентрации и накапливается в озерах и грунтовых водах степей и пустынь. При энергичном испарении (особенно в пустынях) он выходит на первое место среди анионов, воды приобретают хлоридный и хлоридно-сульфатный состав (до 100 г/л $Cl^-$).

В депрессиях рельефа в аридных районах образуются солончаки, в которых наряду с сульфатами накапливаются и хлориды. В этих ландшафтах растут солянки, поглощающие много хлора, он преобладает в водах, в воздухе много соленой пыли. Хлор наряду с натрием является ведущим элементом. Это хлорные ландшафты.

Интенсивность водной миграции хлора очень велика и в аридных ландшафтах: $K_x$ составляет $n \cdot 10 — n \cdot 100$. Однако в отличие от гумидных обла-

стей круговорот в аридных ландшафтах не замкнут и хлор не возвращается в океан, а накапливается в местных конечных водоемах стока типа Аральского и Каспийского морей, озер Балхаш и Алакуль.

В зоне окисления сульфидных месторождений часть хлора связывается с тяжелыми металлами — $Cu^+$, $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Ag^+$, $Hg^+$, $Hg^{2+}$, $Bi^{3+}$ и образует минералы: кераргирит AgCl, атакамит $Cu_2(OH)_3Cl$, меланоталлит $CuCl_2$, кименгеит $5PbCl_2 \cdot 5Cu(OH)_2 \cdot {}^1/_2H_2O$, котунит $PbCl_2$, лаурионит PbOHCl и др. Все они редки, за исключением кераргирита и атакамита, и не имеют промышленного значения.

Важнейшие промышленные месторождения хлора — залежи поваренной и калийной солей. Хлор добывается также из подземных вод (рассолов), морской воды.

Основным поставщиком хлора для биосферы на протяжении всей геологической истории был вулканизм, причем хлор накапливался в морях и океанах.

Периодически в истории Земли наблюдались эпохи соленакопления. Общая тенденция миграции хлора сводится к его резкой пространственной дифференциации: со временем происходило все большее накопление хлора в морях, океанах, соляных отложениях, аридных ландшафтах.

Человеческая деятельность способствует рассеянию хлора, а природа — концентрации. Ежегодно в мире добываются миллиарды тонн этого элемента, главным образом в виде NaCl и KCl. Человек рассеивает целые месторождения.

В ноосфере (в отличие от земной коры) играют важную роль неионные связи хлора (хлорорганические продукты — растворители, ядохимикаты и др.). Известен и свободный хлор.

В продуктах питания и водах большинства ландшафтов мало хлора, и человечество издавна восполняет его дефицит потреблением поваренной соли. Особенно дефицитна соль в гумидных континентальных ландшафтах, где ее потребительская стоимость была ранее очень высока. В современную эпоху человечество не испытывает недостатка в поваренной соли. Скорее можно говорить о ее избытке, так как исторически сложившиеся нормы потребления, вероятно, не всегда оптимальны.

Дефицит NaCl наблюдается в кормах домашних животных, поэтому в животноводстве вводят его в подкормку.

Хозяйственная деятельность нередко приводит к избытку хлора в ландшафте, например в результате вторичного засоления при орошении сухих степей и пустынь.

Технофильность хлора высокая — $3 \cdot 10^{10}$. В целом, человек, рассеивая хлор, усложняет его миграцию (неионные связи наряду с ионными), создает такие формы нахождения хлора, которые в природе отсутствовали (хлорорганические соединения и т. д.).

**БРОМ Br (35—79,904)**

По химическим свойствам и особенностям миграции бром напоминает хлор, однако значительно более низкий кларк определяет его меньшую роль в земной коре. Бром никогда не бывает ведущим элементом, почти не образует минералов. Интенсивность миграции хлора и брома не всегда одинакова, поэтому отношение Cl/Br в разных системах различно. Величина этого коэффициента, имеющего большое геохимическое значение, колеблется в сотни раз.

Главные валентности брома в химии —1 и +5, известны также +1 и +3. В отличие от хлора семивалентный бром не известен. В земной коре бром, как и хлор, преимущественно

**Таблица 37. Кларки концентрации брома**

| Системы | *КК* | Системы | *КК* |
|---|---|---|---|
| Ультраосновные породы (мантия?) | 0,25 | морские животные | 20 |
| Земная кора (литосфера) | 1 | торфяники | до 30 |
| Изверженные породы: | | живое вещество в целом | 0,7 |
| основные | 1,5 | глубинные рассолы | 0,1—2000 |
| средние | 2,2 | нефть | 0,3—50 |
| кислые (былые биосферы) | 1,2 | наземные животные | 0,1—0,2 |
| Биосфера и ее производные: | | атмосферные осадки приморских районов | 0,01 |
| глины и сланцы | 3 | то же, в континентальных районах | 0,002 |
| гидросфера | 30 | реки СССР | 0,015 |
| соленые озера | *n*—100*n* | озера влажного климата | 0,002 |
| галолиты | *n*—10*n* | реки аридных районов СССР | 0,*n*—0,0*n* |
| грунтовые воды аридных районов | до 50 | | |

одновалентен. Высокое сродство к электрону определяет существование крупного аниона $Br^-$ ($R = 0{,}196$ нм), ионный характер связей и хорошую растворимость большинства бромидов.

В сильнокислой среде величина $E_0$ для реакции $2Br^- \rightarrow Br_2$ составляет $+1{,}087$ В. Теоретически это разрешает существование свободного брома. Тем более вероятно образование свободного брома в щелочной среде, так как $E_0$ этой реакции ниже, чем для реакций: $Tl^{1+} \rightarrow Tl^{3+}$, $Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$, $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}$, $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$. Величина $E_0$ для реакции $Br^- \rightarrow BrO_3^-$ в сильнощелочной среде (pH — 14) равна $+0{,}61$ В. Следовательно, реакция возможна (в кислой среде она невозможна, так как $E_0$ для реакции $Br_2 \rightarrow BrO_3^-$ равен $+1{,}52$ В).

Таким образом физико-химическая обстановка биосферы не исключает существования свободного брома и $BrO_3^-$. Наиболее благоприятные условия для их образования создаются в щелочной среде — океанических водах, аридных ландшафтах.

Бром накапливается в биосфере: при кларке литосферы $2{,}1 \cdot 10^{-4}\%$ в глинах и сланцах его содержание поднимается до $6 \cdot 10^{-4}\%$, в гидросфере — $6{,}6 \cdot 10^{-3}\%$. Это очень талассофильный элемент (30).

Способность брома к концентрации очень невелика. Это типичный рассеянный элемент, образующий всего несколько минералов — бромидов серебра, к тому же очень редких.

Кларк концентрации брома не превышает 150, и только в AgBr равен 200 000. Следовательно, рассеяние брома связано не только с его химическими свойствами, но и с геохимическими особенностями земной коры — низким кларком брома и элементов, с которыми он дает нерастворимые соли (Ag, Hg и др).

Бром — элемент земной коры, его мало в ультраосновных породах. В магматических и гидротермальных системах бром рассеян (табл. 37).

На гидротермальных месторождениях существуют широкие ореолы брома, который частично выносится из вмещающих пород в ходе гидротермального метасоматоза и прогрева. Эти особенности брома было предложено использовать при поисках глубоко залегающих месторождений (М. А. Лапп и др.).

Бром концентрируется в морях и океанах, различных продуктах испарения: соленых озерах, галолитах, глубинных рассолах. Живое вещество в целом не концентрирует бром, но морские животные обогащены им. Органические вещества легко сорбируют бром. С этим связана его аккумуляция в торфяниках, морских и озерных

илах, отчасти в битумах. Процессы выщелачивания, интенсивного водообмена приводят к обеднению систем бромом.

Анализ коэффициентов $KK$ Cl : $KK$ Br показывает, что по сравнению с хлором бром энергичнее накапливается в почвах гумидных районов, глинах и сланцах и слабее в гидросфере, рассолах, живом веществе, соленых озерах, галолитах. Бром — менее энергичный водный мигрант, чем хлор, и менее биофилен (табл. 38).

В живом веществе брома меньше, чем в литосфере ($1{,}5 \cdot 10^{-4}$). Морские организмы богаче бромом, чем наземные.

Повышенные количества брома оказывают тормозящее действие на центральную нервную систему животных и человека. Возможно, что бром играл важную роль в органической эволюции. С этих позиций интересно сравнить филогению отдельных видов. отличающихся различным содержанием брома, сравнить эволюцию в морях (много брома) и на континентах (мало брома). Особенно интересны ландшафты, резко обогащенные бромом,— некоторые соленые озера, солончаки.

В целом биофильность брома высокая — 0,71, почти, как у хлора (1,1), серы (1), бора (0,83) и фосфора (0,75), т. е. бром в этом отношении аналогичен другим анионогенным элементам.

Как и для хлора, первоисточником брома для биосферы служит вулканизм и в меньшей мере выветривание изверженных пород. Основная масса брома, вероятно, поступила в океан на ранней стадии развития Земли в результате дегазации мантии. В дальнейшем вулканизм продолжал поставлять бром, но, как предполагает В. В. Красинцева, большая часть вулканического брома прошла через осадочный цикл.

В океане содержится $6{,}6 \cdot 10^{-3}$% Br,

**Таблица 38. Кларки концентрации хлора и брома**

| Системы | $\frac{Cl}{Br}$ | $\frac{KK\,Cl}{KK\,Br}$ |
|---|---|---|
| Ультраосновные породы (мантия?) | 100 | 1,2 |
| Земная кора (литосфера) | 80 | 1 |
| Изверженные породы: | | |
| основные | 17 | 0,2 |
| средние | 22 | 0,3 |
| кислые | 140 | 1,1 |
| Биосфера и ее производные: | | |
| глины и сланцы | 27 | 0,3 |
| элювиальные почвы гумидных районов | 10—20 | 0,1—0,2 |
| гидросфера | 300 | 3,7 |
| живое вещество | 130 | 1,6 |
| галолиты | $n \cdot 10^3$—$n \cdot 10^4$ | 100 |
| рассолы хлоридные | $n \cdot 10^2$—$n \cdot 10^5$ | 0,$n$—1000$n$ |
| реки СССР | 100$n$ | $n$ |
| соленые озера | 100$n$—10000$n$ | $n$—100$n$ |
| атмосферные осадки континентальных районов | 100—550 | 1—$n$ |

хлор-бромное отношение равно 300. Из морской воды бром частично поглощается илами с органическим детритом. И все же его содержание в иловых водах выше, чем в твердой фазе. Возможно, что иловые воды, обогащенные бромом, в дальнейшем стали источником брома для так называемых йод-бромных вод артезианских бассейнов.

Из океана часть брома поступает в атмосферу, причем не исключается существование свободного брома в атмосферных осадках (в приморских районах больше, внутриконтинентальных — меньше).

Часть брома изымается из круговорота океан — материк и задерживается в органическом веществе, подземных рассолах, соляных отложениях,

конечных водоемах стока аридных областей.

В пустынях в зоне окисления серебряно-сульфидных месторождений встречаются нерастворимые минералы брома — бромаргирит AgBr, йодобромит Ag (Br, I, Cl), эмболит Ag (Cl, Br). Они связывают ничтожные количества брома, который здесь (как хлор и йод) осаждается на серебряном барьере.

Бром — характерный элемент галогенеза: он участвует в испарительной концентрации и накапливается в грунтовых водах, озерах, солончаках степей и пустынь.

В соответствии с более низким кларком и *ЭК* бром при испарении с большим трудом переходит в твердую фазу, чем хлор, поэтому он осаждается на конечных стадиях галогенеза вместе с калийными солями. В результате его больше в сильвините и карналлите ($n \cdot 10^{-1}\%$), чем в галите ($n \cdot 10^{-2}\%$). Среднее содержание брома в соляных отложениях $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-2}\%$. В солях бром изоморфно замещает хлор. В целом при галогенезе твердая фаза обедняется бромом относительно хлора, хлор-бромный коэффициент в солях равен $n \cdot 10^3 - n \cdot 10^4$.

Глубинные воды артезианских бассейнов часто обогащены бромом до $2 \cdot 10^{-2}$ — 4 г/кг. Это йод-бромные, а местами и только бромные воды. Содержание брома в водах растет с их минерализацией.

Наиболее богаты бромом крепкие хлоридно-кальциевые и хлоридно-магниевые рассолы, приуроченные к зоне весьма замедленного движения вод. Источником брома в рассолах служат соленосные толщи. Следовательно, в этом процессе бром больше связан с хлором, чем с йодом.

Приверженцы «теории реликтовых седиментационных вод» считают, что бром в глубоких горизонтах артезианских бассейнов унаследован от иловых вод древних морей, и объясняют этим повышенное содержание брома в водах тех районов, где отсутствуют соленосные толщи.

Повышенные содержания брома известны и в водах небольшой минерализации.

Ежегодно в мире добываются десятки тысяч тонн брома, что в общем соответствует масштабам добычи других элементов с аналогичными кларками, например Mo, W, U (брома добывается меньше, чем олова, но больше, чем тантала). Основными промышленными источниками брома служат морские и подземные воды, калийные соли, рапа соленых озер. Бром используется в химической промышленности, медицине.

Человеческая деятельность в общем усиливает те тенденции геохимии брома, которые характерны для земной коры, человек еще больше рассеивает бром.

### ЙОД I (53—126,9044)

Положение йода в седьмой группе периодической системы вместе с фтором, хлором и бромом определяет его металлоидные свойства, а большой заряд ядра, сложное строение атома (№ 53) — меньшую электроотрицательность, чем у других галогенов.

Присоединяя электрон, йод превращается в анион — йодид $I^-$ и приобретает устойчивую конфигурацию инертного газа ксенона с восемью электронами на внешней орбите. Однако сродство к электрону у йода меньше, чем у других галогенов, он легче теряет приобретенный электрон, превращаясь в молекулу $I_2$. Это характерная форма нахождения йода в биосфере. Реакция $2I^- \rightarrow I_2$ в зоне гипергенеза осуществляется легко, ее нормальный потенциал $E_0$ в сильнокислой среде составляет $+0{,}535$ В, т. е. ниже, чем у $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$, поэтому в кислых ус-

ловиях $Fe^{3+}$ и тем более $Mn^{4+}$ являются окислителями йода, переводят анион $I^-$ в элементарный йод. Окислителем служит и свободный кислород. Еще легче окисление $I^-$ осуществляется в щелочной среде.

Из всех известных в химии положительных валентностей йода (+1, +3, +5, +7) в геохимии важна только +5, причем в кислой среде потенциал окисления $I_2 \longrightarrow IO_3^-$ очень высок и, следовательно, реакция осуществляется редко [1]. В щелочной среде элементарный йод легко окисляется до $IO_3^-$, поэтому в окислительных системах со щелочной средой широко распространен йодат-ион. В пустынях известны соответствующие минералы.

В кислых восстановительных средах $I_2$ легко восстанавливается до $I^-$. Эта реакция протекает в присутствии $H_2S$.

Низкая валентность и большие радиусы ($RI^- = 0{,}22$ нм, у $IO_3^-$ еще больше) определяют ничтожные величины *ЭК* для $I^-$ (0,118) и $IO_3^-$, малые энергии кристаллических решеток, хорошую растворимость соединений.

Самостоятельных минеральных видов йода 8, $m = 200\,000$, что свидетельствует о значительной способности к минералообразованию (как у мышьяка, кадмия, урана). Однако йодные минералы редки, некоторые установлены лишь в одном-двух пунктах и в очень небольших количествах.

В земной коре йод состоит из одного стабильного изотопа — $^{127}I$. Известны искусственные радиоактивные изотопы: $^{131}I$, $^{133}I$ и другие с коротким периодом полураспада (дни и часы).

Йод — типичный редкий и рассеянный элемент. Он явно тяготеет к земной коре, в пределах коры распределен равномерно: его кларк в основных породах равен $5 \cdot 10^{-5}\%$, в кислых — $4 \cdot 10^{-5}\%$.

При образовании некоторых гидротермальных месторождений йод поступает с рудоносными растворами. Он так же, как и йод, содержащийся во вмещающих породах, энергично мигрирует в верхние части залежи и за их пределы и образует широкие надрудные ореолы рассеяния (до 200 м от рудного тела). Подобные особенности йодных ореолов делают их эффективными индикаторами глубокозалегающих месторождений. Йод оказался наиболее «проницаемым» элементом, его ореолы обнаруживаются в породах, малодоступных для большинства рудных элементов (М. А. Лапп и др.).

Кларки концентрации йода в биосфере свидетельствуют о его биогенном накоплении в некоторых почвах и илах, испарительной концентрации в соляных озерах и солончаках. История йода тесно связана с живым веществом и биогенной миграцией (табл. 39).

В геохимии йод обычно рассматривается вместе с бромом в связи с общностью их химических свойств, определяющих сходство водной миграции (йод-бромные воды и т. д.). Однако миграция йода в биосфере существенно отличается от других галогенов и, в частности, от брома. В этом отношении йод ближе к азоту, хотя во многом отличается и от него. Сходство их заключается в существовании газообразной формы $I_2$ и ее важной роли в круговороте йода, во вхождении йода в состав белков, в аналогии $IO_3^-$ с $NO_3^-$ и легком восстановлении $IO_3^-$ до $I_2$ (аналогично денитрификации), в накоплении растворимых минералов йода в пустынях (аналогично нитратным солончакам). Различия йода и азота связаны с более низким кларком йода и меньшей электроотрицательностью. Йод ведет себя как менее

[1] Нормальный потенциал $I_2 \longrightarrow IO_3^-$ составляет +1,195 В.

**Таблица 39. Кларки концентрации йода в биосфере**

| Системы | *КК* | Системы | *КК* |
|---|---|---|---|
| Глины и сланцы | 2,5 | Илы (морские, солоноватых озер) | ~250 |
| Почвы | 12 | Реки | ~0,02 |
| Гидросфера | 0,12 | Йодоносные глубинные воды | ~250 |
| Живое вещество | 0,2 | Солоноватые озера | ~2 |

металлоидный элемент. Аналогия с бромом, несомненно, оказала влияние и на изученность различных сторон геохимии йода — слабее изучена его воздушная миграция (для брома менее характерная).

Главный барьер для йода в биосфере — биогеохимический — накопление в живом веществе. Меньшую роль играет сорбционный и еще меньшую — испарительный.

Талассофильность и биофильность йода близки — 0,12 и 0,20. По талассофильности йод близок бору (0,4), натрию (0,42), селену (0,08) и сильно уступает хлору (111) и брому (30), значительно превосходит фтор (0,0015). Биофильность йода также меньше, чем у хлора, брома и азота. По этому показателю йод ближе всего к мышьяку (0,18), кальцию (0,17), калию (0,12).

Известны организмы-концентраторы йода. Особенно они характерны для морей (водоросли ламинария и фикусы и др.). У животных йод концентрируется в щитовидной железе, гормон которой содержит около 65% йода. Тироксин усиливает окислительные процессы в организме, его недостаток приводит к их резкому ослаблению, вызывающему тяжелое заболевание у людей — микседему («слизистый отек»).

Огромным резервуаром йода служит океан, воды которого в среднем содержат $5 \cdot 10^{-6}$% йода[1] (преобладает $IO_3^-$, подчиненное значение имеет $I^-$). Из морской воды йод поступает в илы, причем тем сильнее, чем больше они содержат органических веществ и тонких фракций. Здесь, вероятно, имеет место как сорбция йода илами, так и накопление его за счет осаждения богатых йодом органических соединений (остатки водорослей и др.).

При уплотнении илов освобождается захороненная в них вода, содержащая относительно много йода и брома. Таково происхождение, по мнению ряда исследователей, глубинных пластовых йод-бромных вод артезианских бассейнов.

В осадочных породах содержание йода симбатно содержанию органического вещества. Значительная часть йода находится в форме йодсодержащих органических соединений.

По А. В. Кудельскому, главная масса йода освобождается из осадочных пород при температурах свыше 150°С, т. е. формирование йодоносных вод связано с процессами катагенеза (термолизом, по А. В. Кудельскому).

Йод в подземных водах находится в форме $I^-$, его максимальные содержания достигают сотен мг/л. Высокие содержания йода известны в слабоминерализованных гидрокарбонатно-натриевых водах и в рассолах хлоркальциевого типа. Ассоциация с бромом не повсеместна, существуют йодоносные, бромоносные и йод-бромные воды. И. К. Зайцев подчеркивает, что источники йода и брома различные: йод преимущественно связан с органическим веществом, бром — с соленосными толщами.

Нередко йодоносные и йод-бромные воды связаны с нефтеносными районами. Предполагают, что образо-

[1] В историческом аспекте главным источником I для океана был вулканизм.

вание нефти из органических веществ сопровождается выделением из них йода, поэтому йодоносные и йод-бромные воды рассматриваются как поисковые признаки на нефть.

Б. А. Бедер показал, что бром-йодное отношение имеет важное поисковое значение: в нефтяных водах его величина не превышает 80, в ненефтяных оно больше. Однако далеко не все нефтяные воды обогащены йодом.

Подземные йодоносные воды являются главным источником добычи йода в СССР. Промышленный способ получения йода из подземных вод был впервые разработан в нашей стране в 1930 г.

Важную роль в круговороте йода играет воздушная миграция, определяющая один из путей поступления йода из океана на материк. В морской воде под влиянием окислителей ($Fe^{3+}$, $Mn^{4+}$, $O_2$, ультрафиолет) из $I^-$ образуется свободный $I_2$, поступающий в атмосферу. Поэтому воздух над океаном всегда богаче йодом, чем над континентами [1].

Содержание йода в атмосфере, атмосферных осадках зависит от связи района с океаном — источником йода. Воздух береговой полосы значительно обогащен йодом, что имеет большое гигиеническое значение.

Растения частично поглощают йод из атмосферы. Почвы, которые обычно в 20—30 раз богаче этим элементом, чем подстилающие горные породы, также частично получают йод из атмосферы.

В тундре, тайге, широколиственных лесах, влажных тропиках и других ландшафтах влажного климата благодаря кислому выщелачиванию йод выносится из элювиальных почв, поэтому они обеднены йодом. В кислой среде при наличии $Fe^{3+}$, $Mn^{4+}$, вероятно, происходит окисление $I^-$ с образованием $I_2$, поступающего в атмосферу. Грунтовые и речные воды гумидных районов содержат очень мало I.

В степях и пустынях в условиях щелочной среды йод может находиться в форме $IO_3^-$. В черноземных почвах, богатых органическим веществом, накапливается относительно много йода $n \cdot 10^{-4}$, даже до $n \cdot 10^{-3}$. В бедных гумусом сухостепных и пустынных почвах йода мало. Возможно, что сильное нагревание поверхности в пустынях (до 70°С в Туркмении) благоприятствует возгонке йода из почвы.

В зонах окисления рудных месторождений, расположенных в приморских пустынях, обнаружены нерастворимые йодиды меди и серебра (йод, вероятно, поступил с атмосферными осадками): маршит CuI, майерсит $CuI \cdot 4AgI$, йодаргирит — AgI, йодобромит Ag (Cl, Br, I).

В некоторых пустынях в условиях резко окислительной и щелочной сред в почвах образуются йодаты. Например, залежи чилийской селитры $NaNO_3$ содержат до 0,01% йода в форме легкорастворимого $NaIO_3$, имеющего промышленное значение. В приморской пустыне Атакама обнаружены и труднорастворимые йодаты: лаутарит $Ca(IO_3)_2$ и дитцеит $Ca_2(IO_3)_2(CrO_4)$. В районах рудных месторождений известны сейлзит $Cu(IO_3OH)$, беллинджерит $Cu_3(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$ и шварцембергит — $Pb_5(Cl_3O_3)(IO_3)$.

Итак, в процессе круговорота йода важная роль принадлежит атмосферной миграции — образованию газообразного $I_2$. Захоронение в породах менее характерно для йода, чем для углерода и азота, но часть его атомов все же остается в глубоких пластовых водах (йод-бромные воды). Реки и ветры возвращают в океан часть удаленного из него йода.

Полный обмен йода в океане про-

[1] Вероятно, в поступлении $I_2$ в атмосферу играет роль и восстановление $IO_3^-$ ($IO_3^- \longrightarrow I_2$).

исходит за 300 000 лет, т. е. за это время с речным стоком в океан поступает находящееся там количество йода (хлора — за 95 млн. лет).

Атмосферные осадки — главный источник йода в ландшафте, поэтому внутриматериковые районы, удаленные от морей и океанов, горные долины обеднены йодом. Низко содержание йода в высокогорных растениях, мало его в организме животных и пище человека. Недостаток йода приводит к увеличению щитовидной железы у человека. Во многих случаях разросшаяся железа в общем обеспечивает организм тироксином, и люди не испытывают серьезных недомоганий. Однако в некоторых районах содержание йода в окружающей среде настолько мало, что увеличенная железа не справляется со своими функциями, количество тироксина уменьшается, развиваются тяжелые общие нарушения в организме, получившие наименование «эндемического зоба».

В нашей стране ранее зоб был распространен в горах Средней Азии, на Кавказе, в Карпатах. За рубежом известны очаги зоба в Швейцарии, Пиринеях, Андах, Гималаях и других горных районах. Дефицит йода наблюдается также во многих равнинных ландшафтах влажного климата, где сильное промывание почв (особенно оподзоливание) приводит к выносу йода.

Наиболее эффективным средством борьбы с эндемическим зобом оказалось искусственное добавление йода в пищу путем йодирования поваренной соли (добавляется 10 кг KI на 1 т NaCl). Йодная профилактика, широко проведенная в СССР, помогла ликвидировать эндемический зоб во многих районах или же значительно уменьшить процент заболеваемости. Борьба с эндемическим зобом — сложная медицинская проблема, так как кроме дефицита йода его возникновению, возможно, благоприятствуют недостаток меди и кобальта и избыток марганца.

Деятельность человечества в основном ускоряет миграцию йода и увеличивает долю его участия в круговороте. Так, сжигание угля, нефти, торфа доставляет в атмосферу «захороненный» йод. Миграцию йода усиливает повышение окислительного потенциала почв при мелиорации заболоченных площадей. Количественная сторона всех этих явлений пока не изучена.

Заслуживает внимания вопрос о влиянии йода на физическое развитие людей приморских и внутриконтинентальных областей.

# ИСТОРИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

# IX

Чтобы понять ход геохимических явлений в прошлом, необходимо, очевидно, обратиться к изучению в историческом разрезе факторов миграции химических элементов.

*А. А. Сауков*

## ГЛАВА 23
## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЭПОХИ

*Геохимическими эпохами* А. Е. Ферсман называл периоды специфического накопления отдельных элементов или целой ассоциации элементов. Однако геохимическая периодизация истории Земли не разработана и практически речь идет о геохимической характеристике тех этапов развития земной коры, которые выделены в исторической геологии.

По имеющимся представлениям, исходным веществом для образования Земли была раскаленная газообразная планетарная туманность, охлаждение которой привело к возникновению протопланетного каменисто-пылево-газового облака. Согласно теории О. Ю. Шмидта и ряда последующих авторов (Г. Юри и др.), Земля образовалась в результате агломерации частиц этого облака. На основе определения разных изотопных отношений считают, что данное событие произошло 4,6 млрд. лет назад. Таков возраст Земли как планеты. Он хорошо совпадает с возрастом пород Луны и метеоритов.

«Толчком», приведшим к конденсации первичного газово-пылевого облака, многие исследователи считают взрыв вблизи от газово-пылевого облака сверхновой звезды. Взрыв, в частности, привел к образованию радиоактивных элементов Солнечной системы (Б. Бербидж, А. К. Лаврухина, В. Н. Ларин, Э. В. Соботович и др.).

Данные космохимии и термодинамические расчеты позволили построить несколько моделей образования Земли. Достоверность их не выходит за рамки гипотез.

А. П. Виноградов, Г. В. Войткевич, С. П. Кларк (мл.), К. К. Турекьян и другие полагают, что при агломерации пылеватых частиц сначала сформировалось металлическое ядро, на которое позднее стали оседать силикатные частицы. Из силикатных частиц образовалась мантия. Альтерна-

тивная гипотеза исходит из первоначально однородной твердой Земли, разогрев которой (за счет радиоактивного распада, гравитационного сжатия) привел к расплавлению вещества и миграции к центру тяжелых металлов — железа и никеля, образовавших земное ядро. Однако этой гипотезе противоречит распределение радиоактивных элементов в земной коре и мантии (Э. В. Соботович).

Период становления нашей планеты из газово-пылевого облака В. М. Синицын предложил именовать *космической стадией.* По расчетам С. П. Кларка (мл.) и др., процесс становления протекал геологически быстро — не более чем $10^5$ лет.

Возраст древнейших горных пород около 3,9 млрд. лет. Этап развития Земли, начавшийся с их появления, может быть назван *геологическим.* Таким образом, для наиболее ранней, примерно 700 млн. лет, истории Земли геологическая информация отсутствует. Для выяснения особенностей догеологического этапа развития Земли (катархея — 4,6—3,9 млрд. лет) большое значение имеют данные сравнительной планетологии — изучения Луны, Марса, Меркурия и Венеры. Предполагают, что в катархее большое значение имела метеоритная бомбардировка земной поверхности, приведшая к образованию ударных кольцевых структур (астроблем) типа лунных кратеров. Поверхность Земли в то время напоминала современные лунные материки. О «лунном ландшафте» поверхности Земли в ту эпоху писал еще А. П. Павлов. Аналогия, однако, не может быть полной, так как на Луне нет атмосферы и гидросферы. Астроблемы на Земле должны были геологически быстро разрушиться за счет выветривания и эрозии [1].

В катархее в результате зонной плавки пород мантии (или другим путем) формировалась земная кора (см. с. 35). Первичные тектоносфера, атмосфера и гидросфера, несомненно, сильно отличались от современных сфер: в земной коре преобладали основные породы («базальтовый слой»), сильно был развит вулканизм, который определял состав атмосферы и гидросферы. Атмосфера была восстановительной, содержала CO, $CO_2$, $N_2$, HCl, HF, $H_2$ и другие газы. Иным был и первичный океан. Имеются гипотезы о его кислом составе за счет растворения HCl, HF и других кислых вулканических газов.

## АРХЕЙСКИЙ, ИЛИ ДОГЕОСИНКЛИНАЛЬНЫЙ, ЭТАП (3,9—2,5 МЛРД. ЛЕТ)

Средний состав архейских пород близок к базальтам, т. е. интенсивный магматизм того времени сопровождался массовыми излияниями основных лав. В архейских породах, возраст которых около 3 млрд. лет, обнаружены следы водорослей и микроорганизмов. Однако это единичные находки. Более убедительным аргументом в пользу значительного распространения жизни в

[1] Астроблемы формировались и в последующие этапы вплоть до кайнозоя. Их примером может служить известная Попигайская структура в Восточной Сибири. Существует мнение о формировании большого числа астроблем в Казахстане в конце палеозоя. С ними связывают образование эндогенных рудных месторождений, магматизм (плавление пород от удара) и т. д. (Б. С. Зейлик). Д. Норман, Н. Прайс и другие зарубежные ученые полагают, что удары метеоритов, размеры которых достигали астероидов, приводили к формированию крупных кольцевых структур с радиусом, превышающим 1 000 км. С ними также связывают рудообразование.

Ударные кольцевые структуры хорошо выявляются космическими съемками. Возможно, что астроблемы формировались в течение всей геологической истории, включая и фанерозой. На Луне известно 300 000 кратеров диаметром более 1 км.

архее служит органическое вещество пород. По С. А. и А. В. Сидоренко, свободное углеродистое вещество чаще встречается в гнейсах и других продуктах метаморфизма глинистых осадков, реже в карбонатных породах (мрамора и др.) и кварцитах, что соответствует хорошо известной закономерности распределения органического вещества в осадочных породах: больше всего оно накапливается в глинистых и меньше в песчаных осадках. Хотя углерод в докембрийских породах часто присутствует в форме графита, установлена его первичная биогенная и седиментогенная природа (с помощью методов изотопных соотношений, микроскопии и др.).

Следовательно, биосфера была уже в архее. В вопросе возникновения жизни на Земле наибольшее признание получила теория А. И. Опарина и Д. Холдейна, хорошо согласующаяся со многими геологическими и космологическими данными, а также подтвержденная экспериментом.

Изучение углистых хондритов и лунных пород показало, что органические соединения в них возникли в космических условиях в результате синтеза. Подобный синтез мог протекать и на Земле. Метан, аммиак, углекислый газ и другие соединения под влиянием нейтронов и протонов космических лучей, электрических разрядов, коротковолнового ультрафиолетового излучения Солнца, радиоактивного излучения и других источников энергии могли давать сложные органические соединения. Возможность подобного образования органических соединений в начале 50-х годов была экспериментально подтверждена С. Миллером (США), который, пропуская электрический разряд в системе метан — аммиак — вода, синтезировал мочевину, муравьиную кислоту и формальдегид. Позднее были синтезированы аминокислоты — основа жизни.

Следовательно, в архее гидросфера вполне могла содержать растворенные органические вещества. В этом «первичном бульоне», по А. И. Опарину, и зародилась жизнь. Первые организмы были гетеротрофами, они питались готовыми органическими соединениями. Органического фотосинтеза в то время, возможно, не было, но за счет фотодиссоциации воды в атмосферу могло поступать небольшое количество кислорода. У земной поверхности синтезировался и озон. Однако эти сильные окислители все время расходовались на окисление минералов, и в архейской атмосфере кислорода, вероятно, было много меньше, чем в настоящее время.

Обнаружение аминокислот и термофильных бактерий в горячих источниках вулканических районов позволило высказать предположение, что вулканизм играл важную роль на первых этапах развития жизни (Е. К. Мархинин).

Изучение изотопных отношений кислорода и водорода в кремнистых архейских породах Северной Америки и Южной Африки привело американских геохимиков С. Эпстайна и Л. Нота к выводу, что 3 млрд. лет назад средняя температура воздуха на Земле была близка к 70°С.

Относительно геохимии земной поверхности в архее существуют две принципиально различные концепции. Согласно первой, более ранней, для архея была характерна восстановительная (бескислородная или малокислородная) атмосфера. В этих условиях в ландшафтах должна была господствовать глеевая среда, контрастность окислительно-восстановительных условий могла быть много меньше, чем в современную эпоху: не было ни столь низких Eh, как в болотах, солончаках или глубоких водоносных горизонтах, ни столь высоких, как в почвах, реках, коре выветривания.

Интенсивный вулканизм обогащал атмосферу $CO_2$, железо и марганец энергично мигрировали в форме $Fe(HCO_3)_2$ и $Mn(HCO_3)_2$. Сульфидная сера не окислялась, и воды были гидрокарбонатными. Предполагается, что сотни миллионов лет жизнь была строго ограничена в своем распространении. Губительный ультрафиолет определял безжизненность и земной поверхности, и самого верхнего горизонта водоемов (до глубины 10 м). По представлениям голландского ученого М. Руттена, жизнь в то время была представлена бентосными организмами, обитавшими в илах озер, в прибрежных участках морей и океанов на глубине более 10 м. На преобладающей части суши господствовали абиогенные ландшафты. Это была биосфера без органического фотосинтеза.

Согласно более новой концепции А. В. Сидоренко, Ф. В. Чухрова, В. И. Виноградова и др., жизнь в архее развивалась быстро и атмосфера уже 3 млрд. лет назад стала кислородной, близкой по составу к современной. На это указывает отношение изотопов серы ($^{32}S : {}^{34}S$) в архейских породах. Близость его к отношению в современных осадках говорит и о близких условиях осадкообразования, в частности о существовании в архее сульфатов — продуктов окисления эндогенных сульфидов. Согласно новой концепции гипергенные процессы в архее были во многом аналогичны современным, в частности, развивались процессы латеритизации и бокситообразования (А. В. Сидоренко, В. А. Теняков). В пользу новых представлений говорит открытие остатков железобактерий в породах, возраст которых 2,0 млрд. лет (Г. А. Заварзин): железобактерии могли существовать только в кислородной атмосфере.

Архейские формации не похожи ни на отложения платформенного чехла, ни на осадки геосинклиналей, т. е. в архее земная кора еще не была дифференцирована на платформы и геосинклинали. Только во второй половине архея стали развиваться пологие депрессии — протогеосинклинали.

Продукты осадочного и вулканогенно-осадочного архейского литогенеза впоследствии были изменены метаморфизмом и гранитизацией. Кремнистые, высокоглиноземистые, железистые, карбонатные и другие илы той эпохи дали начало кварцитам, джеспилитам, мраморам и другим породам. Предполагается, что осадки отлагались в неглубоких морях и крайне медленно, так как суша была плоской (на это указывает отсутствие конгломератов). Климат был теплым и влажным, о чем свидетельствует разделение в осадочном цикле таких элементов, как железо, алюминий и кремний.

Земная кора в начале архея была еще океанического типа (отсутствовал гранитный слой), океан мог быть кислым.

В архее насчитывается не менее трех крупных тектоно-магматических циклов: белозерский (3,5 млрд. лет назад), кольский (3 млрд. лет назад) и родезийский, или шамваянский (2,6 млрд. лет назад) [1]. Последний цикл отличался исключительно интенсивным магматизмом. Основные породы были метаморфизованы и гранитизированы, возникли архейские гранитогнейсовые толщи древних щитов, началось формирование гранитного слоя.

3 млрд. лет назад $^{40}K$ выделял радиогенного тепла в 5,3 раза больше, чем сейчас, а $^{235}U$ — в 18 раз. Обилием радиогенного тепла А. И. Тугаринов объясняет большую активность архейского тектогенеза, отсутствие гигантских платформ и т. д. Расчеты показывают, что около 2,5 млрд. лет назад произошло резкое уменьшение выде-

[1] Колебания возраста в пределах ±100 млн. лет.

ления радиогенного тепла, и этот перелом хорошо коррелируется с началом протерозойской эры, т. е. с резким затуханием тектоно-магматических процессов.

По А. В. Сидоренко, при метаморфизме осадочных пород в докембрии выделялось огромное количество $CO_2$ («углекислое дыхание земной коры»), которая поступала в атмосферу и гидросферу. Обилие $CO_2$ во многом определяло развитие биосферы, в том числе характер климата, выветривания и осадкообразования. Согласно этой концепции захоронение углекислоты в карбонатных породах и ее выделение при метаморфизме — важный фактор развития биосферы (выветривания, седиментации) и рудогенеза в земной коре.

При метаморфизме пород, содержащих органические вещества, выделялось также большое количество метана и других углеводородов («углеводородное дыхание земной коры»). В промежутках между эпохами метаморфизма происходило энергичное накопление осадков, поглощение $CO_2$ из гидросферы и атмосферы.

Св. А. Сидоренко и В. А. Теняков выделяют в архее две глобальные эпохи накопления высокоуглеродистых формаций возрастом 3,7—3,5 и 2,8—2,6 млрд. лет. Эти эпохи авторы предположительно связывают с этапами эволюции живых организмов, причем отмечают, что энергичное развитие жизни каждый раз предваряли эпохи регионального метаморфизма, поставлявшие $CO_2$ в атмосферу и гидросферу ($CO_2$ — пища для растений!).

Земная кора архея отличалась однообразием, т. е. пространственная дифференциация была относительно слабой.

С архейской эрой связано сравнительно небольшое число месторождений железа, марганца, золота, хрома, титана, полиметаллов.

## НИЖНИЙ И СРЕДНИЙ ПРОТЕРОЗОЙ (2,5—1,7 МЛРД. ЛЕТ)

В исторической геологии наметилась тенденция верхний протерозой выделять в самостоятельную эру — рифейскую (1 700—570 млн. лет).

Нижняя граница протерозоя по тектоническим данным совпадает с важным этапом развития биосферы — началом органического фотосинтеза. По представлениям многих ученых, окислительная атмосфера появилась 2 200 млн. лет назад, когда стали накапливаться окисные железные руды типа джеспелитов. В протерозое была одна глобальная эпоха накопления высокоуглеродистых формаций в интервале 2,1—1,7 млрд. лет.

В протерозое формировались типичные геосинклинальные и платформенные формации. Рельеф стал более расчлененным, появились грубообломочные отложения. Широко был распространен и вулканогенно-осадочный литогенез, с которым некоторые авторы связывают накопление железисто-кремнистых илов, давших начало железистым кварцитам (джеспелитам). Эти породы формировались еще в архее, но наибольшее развитие получили в нижнем протерозое. Их генезис до сих пор не выяснен. Многие авторы считают, что в условиях углекислой восстановительной атмосферы железо легко мигрировало при выветривании пород континентов и поступало в растворенном виде в моря в форме $Fe(HCO_3)_2$. В морях выделявшийся при фотосинтезе кислород сразу же окислял железо. В результате осаждались его гидроокислы.

Железистые кварциты характерны для многих платформ, в том числе для Русской (основное рудное богатство Кривого Рога и Курской магнитной аномалии).

На платформах протерозоя формировались также месторождения золота

и урана (золотоносные конгломераты Южной Африки), меди (Удокан в Сибири), свинца, цинка, серебра и других металлов. Многими исследователями развиваются представления о первично-осадочной природе этих руд (с последующим наложением метаморфизма и гидротермальных процессов).

В нижнем и среднем протерозое было два крупных тектоно-магматических цикла: беломорский (1 900 млн. лет назад) и карельско-свекофенский (1 750 млн. лет назад) [1]. С ними связаны мощные процессы гранитизации осадочных пород.

В протерозое впервые возникли гидротермальные месторождения, формированию которых, по Тугаринову, предшествовало осадкообразование с накоплением повышенных количеств металлов. Переработка таких пород и осадочных руд в ходе магматизма определила формирование гидротермальных растворов, из которых осаждались эндогенные руды. Рудообразование, по Тугаринову, во многом явилось следствием эволюции биосферы.

В конце среднего протерозоя (около 1 900 млн. лет назад) впервые в истории земной коры проявился щелочной магматизм.

Таким образом, по сравнению с археем нижний и средний протерозой характеризовался большим разнообразием тектоносферы и биосферы. В это время возникли новые геохимические процессы (образование железистых кварцитов и др.), метаморфизм в протерозое резко ослаб, уменьшился и вулканизм.

Протерозойский этап отмечен исключительно энергичным рудообразованием. Для докембрия в целом (главным образом протерозой, возможно рифей) И. Г. Магакьян приводит следующие размеры рудных запасов (в % от общих мировых запасов и с учетом отработанных месторождений):

| *Металл* | % | *Металл* | % |
|---|---|---|---|
| Железо . . . . . | 75 | Марганец . . . . | 25 |
| Золото . . . . . | 70 | Медь . . . . . | 25 |
| Никель . . . . . | 70 | Свинец и цинк . . | 10 |
| Титан . . . . . | 80 | Хром . . . . . | 20 |

Характерны также крупные запасы кобальтовых, урановых и платиновых руд. К древним (докембрийским) платформам и докембрийским срединным массивам приурочены и крупнейшие эндогенные месторождения литофильных редких металлов — Li, Rb, Cs, Be, Sr, Y и TR, Zr и Hf, Nb и Ta (Н. А. Солодов).

### РИФЕЙ (1,7—0,7 МЛРД. ЛЕТ)

В начале рифея (около 1 500 млн. лет назад) атмосфера все еще содержала много $CO_2$, но в ней накопился уже и кислород. Двухвалентное железо в окислительной среде стало переходить в трехвалентное, появились красные почвы, красноцветные осадки [1].

Большая часть красноцветных пород образовалась на алювиальных равнинах, в дельтах, пресных и солоноватых озерах. Они бедны органическими остатками, красная окраска свидетельствует об окислительной среде осадкообразования.

Цвет этих отложений обусловлен окислами и гидроокислами железа, пленки которых облекают пылеватые и песчаные частицы. Общее содержание железа в красноцветах часто не превышает кларка.

Отсутствие в красноцветах органических остатков, резкоокислительная среда указывают на экстрааридный пустынный климат эпохи их образования, а обилие субаквальных отложе-

[1] ±100 млн. лет.

[1] По М. Руттену, возраст древнейших красноцветов 1400 млн. лет (иотнийские песчаники Дара).

ний — на более влажный семиаридный или даже семигумидный климат. Это противоречие объясняется тем, что в эпоху образования красноцветов на суше не было растений, приспособленных к засушливому климату, поэтому в семиаридном климате, отвечающем современным степям и саваннам, органического вещества на суше было меньше и, следовательно, были более развиты окислительные условия в почвах и водоемах. Иначе говоря, геохимические процессы протекали при меньшем количестве живого вещества, как бы в пустынных условиях. Но испарение и сток относились к семиаридному типу. Следовательно, по окислительно-восстановительным условиям эти ландшафты приближались к пустынным, а по стоку — к степям или даже к лесостепям.

Кислородная атмосфера создала возможности для появления животных, которые в рифее еще не имели скелетных форм (мягкотелые). В районах влажного и теплого климата формировалась кислая каолиновая или гидрослюдистая кора выветривания, остатки которой обнаружены во многих районах СССР. Средняя температура воздуха, по данным Эпстайна и др. (см. с. 365), 1,2 млрд. лет назад все еще более чем в 2 раза превышала современную и достигала 32°С. В рифее установлено и оледенение (850—745 млн. лет).

В рифейских морях широко развились водоросли, которые почти полностью освободили атмосферу от $CO_2$. В результате их деятельности сформировались мощные толщи карбонатных пород, по среднему составу близкие к доломитам. В рифее намечается две эпохи накопления высокоуглеродистых формаций возрастом 1,0—0,9 и 0,75—0,70 млрд. лет.

Для рифея был характерен и вулканогенно-осадочный литогенез, хотя магматизм в целом сильно сократился.

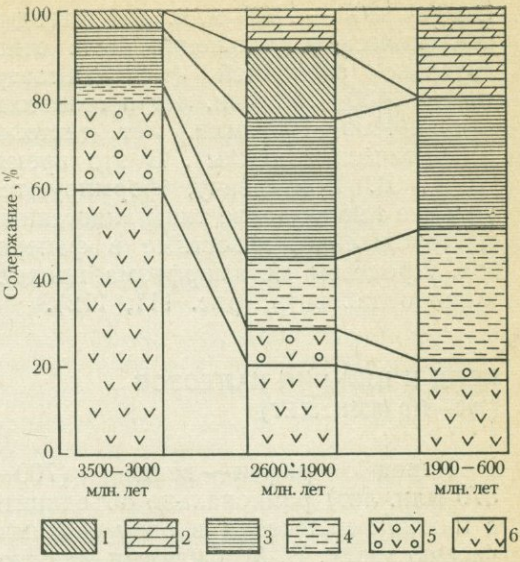



Рис. 111. Эволюция состава осадочных пород в докембрии (по А. И. Тугаринову):

*1* — железистые кварциты, *2* — карбонаты, *3* — амфиболовые сланцы и глины, *4* — кварциты, конгломераты, пески, *5* — граувакки, *6* — основные и ультраосновные эффузивы

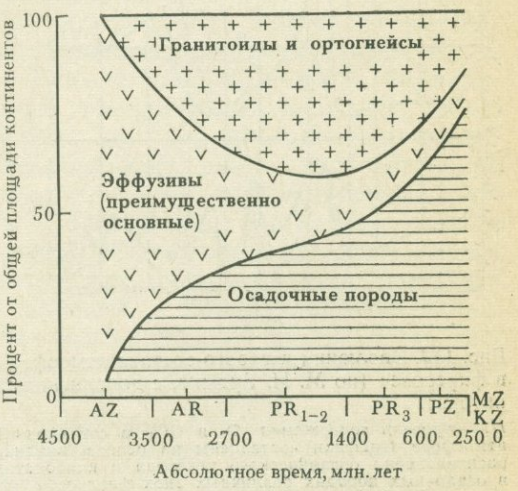



Рис. 112. Схема изменения пропорций важнейших групп пород областей эрозии континентов (по А. Б. Ронову)

Эпоха 1800 — 1100 млн. лет назад в тектоническом отношении была относительно спокойной (медвежьеозерный — 1400±100 млн. лет и гренвильский — 1000±100 млн. лет тектономагматические циклы). В это время, по Г. В. Войткевичу, формируются уже все генетические типы эндогенных месторождений, известные в фанерозое. Процессы метаморфизма продолжали ослабевать (рис. 111, 112).

## ВЕНД И НИЖНИЙ ПАЛЕОЗОЙ (700—410 МЛН. ЛЕТ)

Конец рифея — венд (700—570 млн. лет) рационально объединить с нижним палеозоем в одну геохимическую эпоху. В. М. Синицын на основе геологических критериев также относит венд к фанерозою.

По Л. Беркнеру и Л. Маршаллу, в начале кембрия повысилось количество озона в атмосфере, появилась возможность поглощения ультрафиолета. Теперь уже слой воды толщиной в 30 см задерживал смертоносные лучи, область жизни значительно расширилась, стали заселяться очень мелководные бассейны. Произошел резкий скачок в эволюции — всего лишь за 20 млн. лет возникло большое число новых видов организмов, объем фотосинтеза возрос, быстрее стал накапливаться кислород в атмосфере, начала увеличиваться мощность озонового экрана. В конце силурийского периода (400—410 млн. лет) произошел новый взрыв эволюции, появились речные рыбы, первые наземные животные — скорпионы, многоножки и др. (рис. 113).

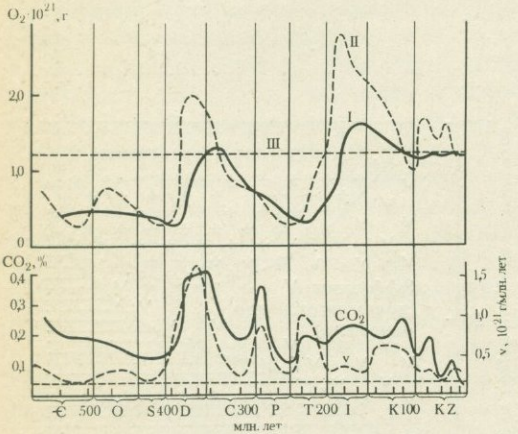



Рис. 113. Эволюция газового состава атмосферы в фанерозое (по М. И. Будыко, с дополнениями автора):

*III* — уровень содержания $O_2$ и $CO_2$ в современной атмосфере (графики составлены на основе анализа распределения органического углерода и карбонатов в осадочных породах различных эпох фанерозоя по данным А. Б. Ронова), *V* — масса вулканических пород, отложенных в течение 1 млн. лет., *I—II* — количество кислорода в атмосфере (по различным предположениям о его корреляции с массой органического углерода в осадочных породах)

В кембрии, а возможно, и в венде на суше уже существовали простейшие наземные растения — псилофиты. Это были небольшие кустики, растущие по сырым местам. На суше значительного накопления органического вещества еще не было, о чем свидетельствует отсутствие углей этого возраста. В ландшафтах преобладала окислительная среда. Это все еще были примитивные пустыни со сплошной зоной окисления. Геохимические барьеры, задерживающие Mo, V, Cu, Zn и другие металлы, осаждающиеся в условиях восстановительной среды, отсутствовали.

В морях накапливались различные осадки, среди которых значительное распространение получили специфичные для данной эпохи глинистые илы с сероводородной средой. В дальнейшем они дали начало черным углеродистым сланцам, широко распространенным на всех континентах. Для этой формации характерны рассеянное органическое вещество (или графит), высокое содержание $SiO_2$ (кварц, халцедон), повышенное (против кларка) содержание P, V (ванадиеносные сланцы), в ряде случаев

Au, Cr, Cu, Co, Ni, Mo, U. Содержание Fe, Al, Ca, Mg, Na и K часто ниже кларка.

М. Н. Альтгаузен предположил, что в нижнем палеозое (и венде.— *А. П.*) в связи с развитием растительности резко понизилось содержание $CO_2$ в атмосфере и гидросфере (расходование $CO_2$ на фотосинтез). В илах накапливалось органическое вещество, возникал сероводородный барьер, благоприятный для осаждения многих металлов. Важную роль могла играть и сорбция. Таким образом, механизм осаждения металлов восстанавливается сравнительно легко. Менее ясны причины повышенного накопления металлов в сланцах. В качестве таких причин выдвигались кислое выщелачивание на прилегающей суше, лишенной геохимических барьеров (А. И. Перельман), благоприятная область сноса (В. Н. Холодов), исключительная медленность осадконакопления (МакКелви), накопление металлов в морской воде в предшествующие эпохи (М. Н. Альтгаузен) и др. В последующие геологические эпохи накопление металлоносных илов сильно сократилось, хотя и не прекратилось полностью (олигоценовые черные глины и др.).

Весьма характерно также для венда и начала палеозоя образование крупных месторождений морских фосфоритов. Следовательно, это была не только ванадиево-урано-молибденовая, но и фосфорная эпоха (рис. 114).

Характерная особенность морского осадкообразования того времени — уменьшение содержания магния в карбонатах (относительно протерозойских осадков).

В начале кембрия произошло резкое изменение в морской фауне. Если в венде еще были развиты мягкотелые животные (без скелета), то начиная с кембрия происходит быстрое развитие форм с известковым, фосфатным и кремнистым скелетом. Причина появления твердого скелета у животных не установлена, хотя имеется много гипотез, в том числе и геохимических, пытающихся объяснить это явление.

По А. П. Виноградову, высокое содержание $CO_2$ в рифейских морях определяло ненасыщенность воды кальцием, который находился в растворимой форме $Ca(HCO_3)_2$. Животным в таких условиях было трудно строить скелет из $CaCO_3$. На границе кембрия произошло резкое понижение концентрации $CO_2$ в атмосфере. Это привело к нарушению сложившегося карбонатного равновесия, $CaCO_3$ стал насыщать морскую воду, и известковые скелеты стали устойчивыми.

Интересная гипотеза А. П. Виноградова, однако, не объясняет причину появления кремнистого скелета. Все же его предположение о резком понижении давления $CO_2$ в конце венда очень заманчиво, так как с этих позиций возможно объяснение развития известкового и фосфатного скелетов, осаждение ванадия, урана и других металлов. Уменьшение содержания $CO_2$ в атмосфере могло способствовать также похолоданию и оледенению.

Венд и кембрий — эпоха байкальского тектоно-магматического цикла, в ходе которого прекратилось развитие большей части протерозойских геосинклиналей, возникли горные хребты — байкалиды. В Африке с этой эпохой связано формирование знаменитых месторождений меди, кобальта и ванадия, в Забайкалье — колчеданных месторождений цинка. В эту эпоху широко был распространен также пегматитовый процесс.

Некоторые байкальские складчатые системы развивались в кембрии, ордовике и даже силуре. Следовательно, байкальский тектоно-магматический цикл местами был связан с каледонским циклом. Основная фаза послед-

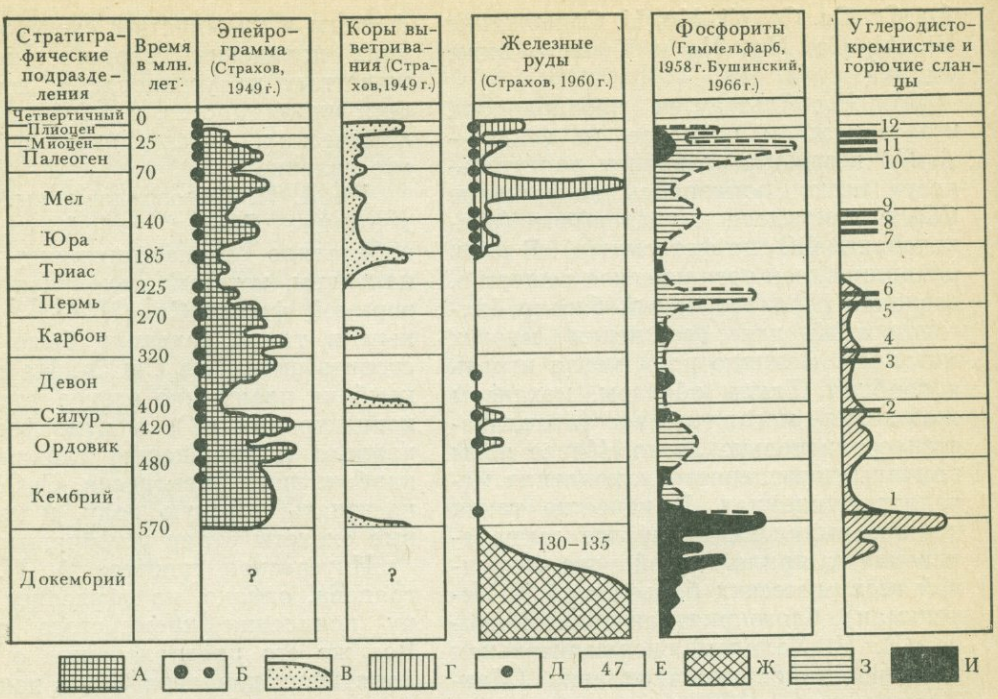
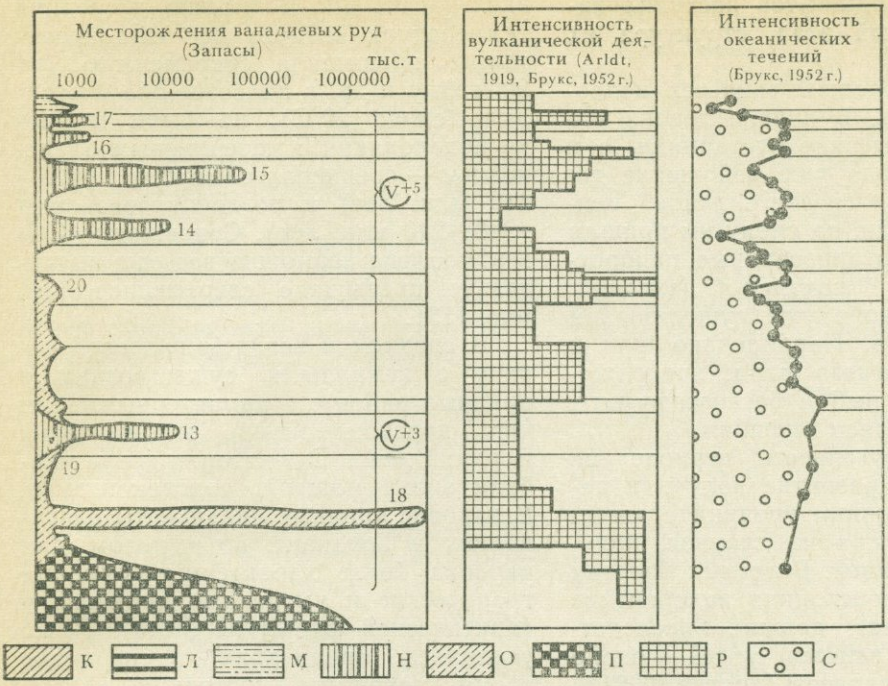



Рис. 114. Эволюция рудогенеза в фанерозое (из кн. В. Н. Холодова):

*А* — площадь морей и океанов, *Б* — орогенические фазы разной силы, *В* — интенсивность развития кор выветри *Е* — запасы руд (в млрд. тонн), *Ж* — протерозойские джеспилиты, таконит, железистые кварциты и прочие пространение фосфоритов в Азии (по данным Г. И. Бушинского, 1966), *К* — углеродисто-кремнистые сланцы и сланцы Сибирской платформы, Мирошников, 1960; *3* — доманик Приуралья, Страхов, 1937; *4* — Чаттануга, США, *7* — киммериджа Северного Кавказа, Кузнецов, 1928; *8* —Perisphinctes Panderi, Русская платформа, Приуралье, каза; *12* — майкоп Кавказа); *М* — россыпи ванадиеносных титаномагнетитов СССР, Японии, Индии, Италии; Колпашевское, Бакчарское, Аятское, *16* — Лисаковское, *17* — Керченское); *О* — ванадиеносные фтаниты и угле Шань, *20* — Айдахо, США); *П* — ванадиеносные титаномагнетиты, связанные с габброидными интрузиями; *Р* —

него падает на силур, но известны и более ранние фазы — таконская (на границе ордовика и силура) и салаирская (в кембрии). Каледониды широко распространены в Кузнецко-Саянской области, в Казахстане, на Урале, за пределами СССР — в Скандинавии, Шотландии и других районах. По В. И. Смирнову, с этим циклом связаны эндогенные месторождения железа, титана, золота и отчасти молибдена. В целом каледонская металлогения сравнительно однообразна, для нее нехарактерны многие генетические типы эндогенных месторождений (гидротермальные, грейзеновые и альбититовые месторождения цветных и редких металлов и др.). Представляет большой интерес анализ особенностей каледонской металлогении с позиций метаморфизма и гранитизации осадочных толщ протерозоя.

Байкальский и каледонский циклы вызвали резкую дифференциацию климатов, появление высотной поясности, обусловили включение в миграцию больших масс изверженных пород и руд металлов. В эту эпоху отчетливо устанавливается горизонтальная климатическая дифференциация — разде-




вания, *Г* — морские и аллювиальные оолитовые руды, *Д* — железорудные эпохи фанерозойской истории, сходные образования, *З* — распространение фосфоритов в мире (по данным Б. М. Гиммельфарба, 1954), *И* — рафтаниты, *Л* — горючие сланцы различных районов (*1* — синская свита Алдана, Зеленов, 1957; *2* — граптолитовые Davidson, Lakin, 1961; *5* — абдулинские сланцы Приуралья, Страхов, 1960; *6* — цехштейн, ГДР, Kautsch, 1942; Страхов, 1960; *9* — посидониевые сланцы ГДР; *10* — менелитовые сланцы Карпат; *11* — сарматские сланцы Кав- *Н* — ванадийсодержащие железные руды (*13* — Уобан, Канада, *14* — Лотарингия — Франция, Баден — ФРГ, *15* — родисто-кремнистые сланцы (*18* — Тянь-Шань, Алтае-Саянский район, Приморье, КНДР, КНР, *19* — Южный Тянь- распространенность эффузивных пород (в баллах); *С* — интенсивность океанических течений (в %)

ление на влажные и аридные области. Последние характерны для Сибирской платформы, для полуострова Индостан и других районов. Кембрий — первая эпоха соленакопления в истории Земли (соли Восточной Сибири и др.). Широкое распространение приобрели и красноцветные отложения. В венде было оледенение (650—610 млн. лет).

## СРЕДНИЙ И ВЕРХНИЙ ПАЛЕОЗОЙ (410—240 МЛН. ЛЕТ)

С девонского периода на материках в понижениях рельефа стало накапливаться органическое вещество, развиваться восстановительная среда. Следовательно, единая слабовосстановительная глеевая среда, господствовавшая на земной поверхности в архее, сменилась в протерозое, рифее и нижнем палеозое окислительной. В девоне возникли как резкоокислительные (в почвах, реках, озерах и т. д.), так и резковосстановительные (в болотах, илах) условия, в ландшафтах появилась окислительно-восстановительная зональность [1]. В истории гео-

[1] Нетрудно убедиться, что эволюция окислительно-восстановительных условий в

химических ландшафтов наступил качественно новый этап, структура их усложнилась.

В девоне распространяется псилофитовая флора. В начале девона это были еще невысокие кустарники, а в середине периода уже небольшие деревья. В конце среднего девона псилофиты вымерли, на смену им пришли более высокоорганизованные папоротникообразные, начался палеофит. В верхнем девоне уже существовали настоящие леса. Параллельно шло и развитие животного мира: продолжалось развитие рыб и беспозвоночных, на суше появились амфибии.

В каменноугольном периоде на суше широкое развитие получили палеофитные влажные тропики с «вестфальской флорой» из плаунов, папоротников и хвощей. В лесных болотах в то время происходило захоронение стволов деревьев, давших впоследствии мощные залежи углей — около 17% мировых запасов (против 0,001% в девоне). В болотах интенсивно развивалось оглеение — вынос железа и марганца. Для континентальных отложений карбона характерны оглеенные огнеупорные глины, сидериты, белые кварцевые пески, бокситы.

От современных влажных тропиков каменноугольные ландшафты отличались не только по видовому составу растительности, но, возможно, и по составу атмосферы. Предполагают, что во второй половине карбона в атмосфере было больше кислорода, чем в современную эпоху. С этим связывают существование в то время гигантских насекомых. Возможно, и средняя температура воздуха все еще значительно превышала современную (по Эпстайну и др. в палеозое она составляла около 20°С), но были и эпохи похолодания с материковым оледенением — среднепалеозойским (440—410 млн. лет) и позднепалеозойским (280—240 млн. лет). Содержание $CO_2$ в атмосфере возможно все еще значительно превышало современное (см. рис. 113).

В среднем и верхнем палеозое наряду с гумидными существовали и аридные районы с характерными для них красноцветными отложениями. Верхний девон $D_3$ — вторая после кембрия эпоха мощного соленакопления. В карбоне аридные ландшафты развивались в Гондване, но в целом для карбона более характерны гумидные тропические и умеренные ландшафты (арктической флоры не было). Резко усилилась аридизация в пермское время, появились настоящие климатические пустыни, интенсивно накапливались соли (третья эпоха соленакопления).

В пермское время большие пространства занимали красноцветные ландшафты. Геохимию пермских красноцветов Русской платформы изучали А. Е. Ферсман, Л. М. Миропольский, Л. В. Пустовалов и др.

Красноцветные континентальные отложения неоднократно формировались в послепермское время. Изучение пермских красноцветов Русской платформы, меловых и неогеновых красноцветов Средней Азии и Казахстана показало, что для многих красноцветных ландшафтов был характерен содовый класс водной миграции — содовые озера, содовые солончаки и солонцы, содовые грунтовые воды. В этих условиях в илах и почвах шел синтез палыгорскита, мигрировал марганец (слабоокислительные условия), мигрировал и переосаждался кремне-

---

ландшафте представляет проявление диалектического закона отрицания отрицания. Действительно, в протерозое отрицается восстановительная среда архея, а в девоне и позднее развитие окислительной среды неизбежно приводит к новому отрицанию — появлению восстановительной среды. Однако это не повторение архейских условий, а качественно новое, более сложное явление: сочетание восстановительной среды с окислительной.

зем (окремнение стволов деревьев). Возможно, что неблагоприятная для жизни сильнощелочная среда подавляла развитие фауны и флоры, определяла бедность красноцветов их остатками, благоприятствовала сохранению красной окраски (А. И. Перельман).

В среднем и верхнем палеозое существовали Урало-Монгольский и другие гигантские геосинклинальные пояса, закончившие свое развитие в конце палеозоя формированием складчатых поясов.

Герцинский тектоно-магматический цикл в большинстве регионов охватывает карбон и пермь. Его эндогенная металлогения резко отличается от предыдущей и последующей эпох своим разнообразием. С герцинидами связаны месторождения почти всех металлов — Fe, Ti, V, Cr, Cu, Pb, Zn, W, Mo, Sn, Bi, Co, Au, Ag, Pt, Ta, Nb и др. Металлические богатства Урала, Казахстана и других рудных провинций СССР в значительной степени обусловлены герцинским циклом.

## МЕЗОЗОЙ И КАЙНОЗОЙ (240 МЛН. ЛЕТ — СОВРЕМЕННАЯ ЭПОХА)

В мезозое продолжалась дальнейшая дифференциация и усложнение ландшафтного покрова Земли. В это время большую площадь занимали *мезофитные влажные тропики,* в которых доминировали голосеменные, пришедшие в середине перми на смену папоротникообразным. Особенно широко они распространились в конце триаса и начале юры, когда на значительной части суши преобладал жаркий и влажный климат, формировалась мощная кислая выщелоченная кора выветривания. Характерная черта влажных тропиков мезозоя — уменьшение углеобразования (триасовые угли составляют всего лишь 0,03% от мировых запасов, юрские — 14,7, меловые — 17,7, все мезозойские угли — 32,4, а карбоновые и пермские угли — 41,2%).

В конце палеозойской эры вслед за сменой растительности произошла смена животного мира. В перми на суше вымирают многие амфибии, насекомые. С начала мезозойской эры сушу, воду и воздух быстро завоевывают пресмыкающиеся. Поражают гигантские размеры некоторых ящеров. В это же время появились птицы (с юры) и первые млекопитающие. Существует мнение, согласно которому в юре атмосфера была обогащена кислородом больше, чем в современную эпоху (см. рис. 113).

Наряду с влажными тропиками в мезозое были и влажные умеренные и аридные районы с красноцветными ландшафтами (мел Средней Азии, Казахстана, Центральной Азии, Северной Америки и др.).

В середине мелового периода произошли новые изменения во флоре: часть голосеменных вымерла и им на смену пришли покрытосеменные. В районах влажного тропического климата формировались *кайнофитные влажные тропики,* особенно широко распространившиеся в палеогене. В корах выветривания и континентальных осадках этих ландшафтов происходило образование железных и алюминиевых руд, накапливались угли (27% от мировых запасов). Покрытосеменные расстения стали осваивать аридные районы, возникли степи и саванны.

Огромное влияние на развитие ландшафтов оказали киммерийский и альпийский орогенезы.

В начале альпийского орогенеза, около 50 млн. лет назад, развивался энергичный вулканизм, в атмосферу поступало много $CO_2$, концентрация которой в атмосфере эоцена достигала 0,8% против 0,032% в современную

эпоху (О. П. Добродеев). Увеличение $CO_2$ в атмосфере обеспечило преобладание теплого и влажного климата. По изотопным данным, температура придонных слоев океана и поверхностных его слоев в высоких широтах в то время была на 12°С выше современной. На суше господствовали лесные ландшафты (даже в Арктике). Биомасса Земли значительно превышала современную, захоронялось огромное количество органических веществ, формировались крупные залежи угля. В дальнейшем вулканизм ослаб, в результате фотосинтеза содержание $CO_2$ в атмосфере понизилось, парниковый эффект, создаваемый $CO_2$, уменьшился, климат стал более холодным. Некоторые исследователи в уменьшении содержания $CO_2$ в атмосфере видят одну из главных причин четвертичных оледенений. Колебанием содержания $CO_2$ в атмосфере пытаются объяснить ритмическое чередование ледниковых и межледниковых эпох.

В ледниковые эпохи четвертичного периода уровень Мирового океана был ниже современного на 100 м, в начале послеледниковых эпох в результате таяния льдов уровень вод повышался. По В. А. Ковде, в послеледниковый период на Русской равнине, Центральных равнинах США и Канады, Венгерской и Туранской низменностях и других великих равнинах были широко развиты луговые, болотные, солончаковые и прочие гидроморфные почвы. В дальнейшем уровень грунтовых вод понизился, значительная часть почв оторвалась от грунтовых вод и стала развиваться по элювиальному (автоморфному) типу.

В морях мезокайнозоя формировались в общем те же формации, что и в палеозое. К числу специфических формаций относится писчий мел, широкое распространение получил флиш. На дне мезозойских и кайнозойских морей накапливались фосфор (меловые фосфориты Русской платформы и др.), марганец, в аридных лагунах отлагались соли ($J_3$ и $N_1$ в Средней Азии и других районах). Продолжалось падение содержания магния в карбонатных породах. Карбонатные породы Русской равнины и Северной Америки, образовавшиеся за последние 100 млн. лет, по составу отвечают известнякам с низким содержанием MgO.

С киммерийским и альпийским тектоно-магматическими циклами связаны разнообразные гидротермальные месторождения. По И. Г. Магакьяну, в месторождениях, образовавшихся в киммерийскую эпоху, содержится 70% запасов вольфрама, 60% олова, 30% свинца и цинка (от общих запасов). В альпийскую эпоху в месторождениях накопилось 90% молибдена, 60% меди, 95% ртути, 30% свинца и цинка. Для обеих эпох характерны также месторождения золота, мышьяка. Причины выявленных закономерностей не ясны. В целом интенсивность рудообразования была слабее, чем в герцинское время (Г. А. Твалчрелидзе).

Для мезозоя и кайнозоя характерна тектоно-магматическая активизация[1], т. е. формирование на платформах и в консолидированных складчатых поясах подвижных структур земной коры негеосинклинального типа. А. Д. Щеглов относит эти процессы к *послеплатформенной континентальной стадии развития земной коры.* Для областей тектоно-магматической активизации характерны зоны долгоживущих разломов и рифты, блоковые движения, интенсивное проявление интрузивного и эффузивного магматизма, в частности основного — щелочного (карбонатиты и др.). По кинематическим параметрам (растяжение, под-

[1] Предполагается, что эти процессы развивались и в палеозое, и в докембрии.

нятие материала мантии) рифтовые зоны противоположны геосинклинальным поясам, для которых характерны сжатие, прогибание.

Тектоно-магматическая активизация энергично проявилась на Алдане, в Забайкалье, Восточной Африке, в Южном Китае и других регионах. С нею связано образование месторождений Sn, W, Mo, Ba, Au, Cu, Pb, Zn, TR, F (флюорит), Sb и других элементов. Для подобных рудных провинций характерна малая мощность платформенного чехла, связь рудогенеза с глубинными (подкоровыми) процессами.

Многие геологи считают, что последние 25 млн. лет (начиная с неогена) тектоносфера переживает новый этап развития — послегеосинклинальный, неотектонический. По В. М. Синицыну, для него характерно необычайное усиление и ускорение всех геологических процессов: возникновение сверхглубинных разломов, активный вулканизм, дифференциация рельефа, усиленная механическая седиментация (мощные толщи континентальных моласс), понижение геофизических границ — Мохо, астеносферы и т. д. Необходим анализ особенностей неотектонического этапа с геохимических позиций.

## ИСТОРИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ АРТЕЗИАНСКИХ БАССЕЙНОВ. ПАЛЕОГИДРОГЕОХИМИЯ

На протяжении всей геологической истории в земной коре накапливались органические вещества — концентраторы солнечной энергии. Микробиологическое разложение органических веществ обогащало воды $CO_2$, $H_2S$, $CH_4$ и другими соединениями. В результате усиливалась геохимическая деятельность подземных вод — катагенез.

Появление в докембрии резкоокислительных условий на земной поверхности неминуемо вызвало развитие своей противоположности — резковосстановительных условий в илах озер и особенно в водоносных горизонтах.

Следовательно, в ходе геологической истории в результате биологического круговорота единая слабовосстановительная среда, господствовавшая на ранних этапах эволюции Земли, разделилась на две противоположности — резкоокислительную и резковосстановительную.

Весьма возможно, что появление в подземных водах $H_2S$, осаждение сульфидов металлов является следствием развития резкоокислительных условий на земной поверхности, что сероводородные геохимические барьеры, сульфидные эпигенетические руды зоны гипергенеза возникли на определенной стадии развития земной коры в связи с развитием жизни, появлением биосферы.

История конкретного артезианского бассейна — явление достаточно сложное, охватывающее порой несколько геологических периодов. Так, по С. М. Мухамеджанову, южная часть Западно-Сибирского артезианского бассейна (Семипалатинское Прииртышье и др.) в своем развитии прошла два основных этапа. Первый — *элизионный* — продолжался с нижнего мела до конца миоцена и начала четвертичного периода. В это время происходило непрерывное погружение осадочных толщ, и флюиды в основном двигались от наиболее погруженной части бассейна к его периферии. В водоносных горизонтах меловых и палеогеновых отложений формировались сингенетичные осадконакоплению подземные воды (в настоящее время это погребенные седиментационные воды).

Начиная с верхнего миоцена и нижнечетвертичного времени в артезианском бассейне Семипалатинского Прииртышья начался второй — *инфильтрационный — этап развития.* В

Таблица 40. Палеогидрогеохимические реконструкции на основе

| Эпигенетические | | | | |
|---|---|---|---|---|
| окислительные | | | | |
| сернокислые | кислые | нейтральные карбонатные | хлоридно-сульфатные | содовые |
| *Химический* | | | | |
| Сильнокислые с pH менее 3, свободная серная кислота, преобладание среди анионов $SO_4^{2-}$ при малом содержании $Cl^-$. Местами высокое содержание меди, цинка, алюминия и других металлов | Слабоминерализованные (менее 0,5 г/л) гидрокарбонатно-кальциевого или кремнеземного класса; слабокислые, pH более 3, но менее 7 | Жесткие гидрокарбонатно-кальциевые со слабощелочным или нейтральным pH | Сильноминерализованные хлоридно-сульфатные (иногда рассолы) | Щелочные содовые |
| *При* | | | | |
| Палеогеновые воды зон окисления на Урале, триасовые и юрские воды пиритизированных сланцев PZ Средней Азии | Грунтовые воды и воды коры выветривания верхнего триаса и лейаса Урала, Казахстана и Средней Азии | Воды известняковых массивов различного возраста | Воды соленосных пород и соляных месторождений | Пластовые воды в песчаниковых горизонтах красноцветной формации различных районов СССР |

течение этой стадии атмосферные осадки просачивались в массивах боровых песков на глубину и достигали водоносных горизонтов меловых и палеогеновых отложений (ранее развитые в этом районе региональные глинистые водоупоры — чеганские, аральские и павлодарские отложения — были частично размыты и инфильтрационные воды стали проникать в глубокие водоносные горизонты). Первично погребенные воды стали разбавляться и оттесняться к центру артезианского бассейна. В результате сформировалась четкая горизонтальная гидрогеохимическая зональность подземных вод (в пределах одного водоносного горизонта). Определение возраста подземных вод показало, что он закономерно возрастает от современных областей питания к центральным частям бассейна ($Q_4 — Cr_2$).

Не менее сложна история и многих других артезианских бассейнов, но для каждого из них характерны две группы противоположных, геохимических явлений.

Первая группа связана преимущественно с изменением газового состава и выражается в усилении восстановительных или окислительных процессов. Усиление восстановительных процессов часто связано с поступлением в артезианский бассейн снизу по разломам или по пластам жидких или газообразных углеводородов. При этом возможно формирование нефтяных и газовых залежей. Усиление восстано-

изучения эпигенетических изменений в породах

зменения в породах

| глеевые | | сульфидные | |
|---|---|---|---|
| бескарбонатные глеевые | карбонатные глеевые | соленосно-сульфидные | содовые, сероводородные |
| *состав вод* | | | |
| Слабоминерализованные, слабокислые бескислородные гидрокарбонатного класса; характерно повышенное содержание Fe и Mn | Слабоминерализованные жесткие бескислородные гидрокарбонатно-кальциевого класса с повышенным содержанием железа и марганца | Минерализованные бескислородные хлоридно-сульфатные (иногда рассолы) с сероводородом | Щелочные содовые с сероводородом |
| *меры* | | | |
| Пластовые воды альба и сеномана Средней Азии; грунтовые воды болот верхнего триаса Средней Азии | Воды древних водоносных горизонтов в красноцветных формациях различного возраста (Приуралье, Донбасс, Средняя Азия, Казахстан) | Грунтовые воды некоторых аллювиальных равнин Средней Азии в неогене | Воды некоторых разрушающихся нефтяных месторождений |

вительных процессов происходит и в результате погружения пород бассейна, анаэробного разложения сингенетического органического вещества.

Усиление окислительных процессов связано с тектоническими поднятиями и инфильтрацией кислородных вод со стороны прилегающих возвышенностей или через различные «окна» на площади самих артезианских бассейнов (например, через массивы боровых песков в Иртышском бассейне).

Вторая группа явлений связана преимущественно с изменением ионного состава вод и выражается в увеличении или уменьшении их минерализации.

Понять закономерности формирования химического состава вод артезианских бассейнов, а также закономерности образования и размещения рудных тел в водоносных горизонтах можно только на основе комплексного изучения истории артезианского бассейна как единой системы, в которой воды и породы тесно между собой связаны и взаимообусловлены. Напомним, что былые водоносные горизонты оставляли в породах следы в виде тех или иных эпигенетических образований (см. с. 237). Изучая их, можно восстановить химические особенности пластовых вод, двигавшихся по данному горизонту. В табл. 40 приведена гидрогеохимическая интерпретация различных эпигенетических явлений в породах. Так как анализ эпигенетиче-

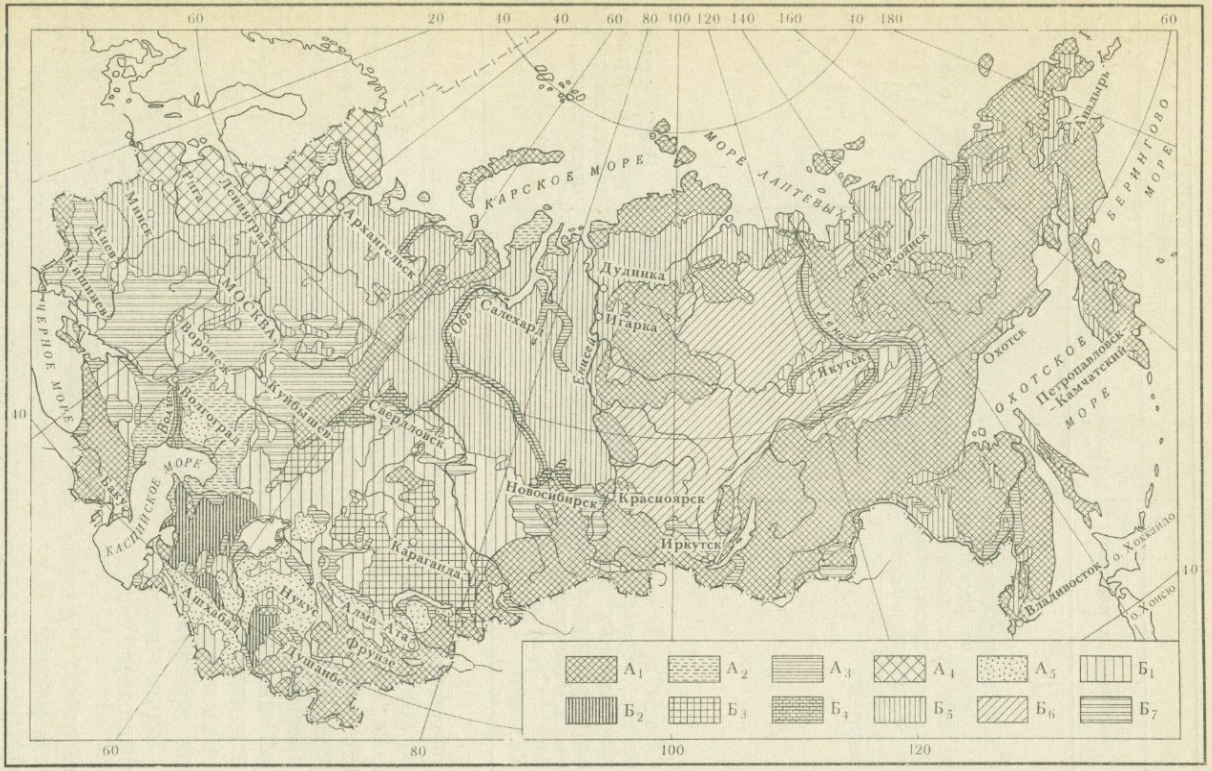



Рис. 115. Историко-геохимическая ландшафтная карта СССР. Типы историко-геохимического развития ландшафтов:

*А* — молодые ландшафты без существующих геохимических реликтов или со слабым их развитием (*1* — в условиях энергичных неотектонических поднятий и эрозионной деятельности, геохимические реликты на террасах рек и древних поверхностях выравнивания, *2* — в областях молодых трансгрессий, *3* — в поймах и дельтах рек, *4* — в областях последнего оледенения с широким развитием ледниковых отложений, местами распространены геохимические реликты ледникового периода, *5* — в областях эоловой аккмуляции); *Б* — ландшафты со сложной историей, сменой элювиальных и супераквальных режимов, геохимическими реликтами разного типа (*1* — молодые ландшафты, сформировавшиеся в аридных условиях, частично пережившие супераквальную стадию, преобладают солевые реликты, *2* — ландшафты, формировавшиеся в течение длительного времени, начиная с неогена, в аридных условиях, частично прошедшие через супераквальную стадию, преобладают солевые реликты, *3* — ландшафты со сложной и длительной — с мезозоя — историей, сменой гумидных и аридных элювиальных и супераквальных режимов, солевые, глинистые и железомарганцевые реликты, *4* — ландшафты со сложной и длительной — с мезозоя — историей, сменой гумидных и аридных элювиальных и супераквальных режимов, глинистые и железомарганцевые реликты, существенных солевых реликтов нет, *5* — ландшафты, сформировавшиеся в гумидных условиях, частично прошедшие супераквальную стадию, углеродистые и железомарганцевые реликты, *6* — ландшафты с длительной историей, сменой гумидных теплых гумидными мерзлотными условиями, преимущественно с железомарганцевыми, углеродистыми и ледяными реликтами, *7* — ландшафты с длительной историей, частично пережившие супераквальную стадию, с реликтами разного типа)

ских изменений не позволяет датировать возраст процессов, то эти исследования желательно проводить в комплексе с другими методами палеогидрогеологии (Е. А. Басков).

## ИСТОРИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ ЛАНДШАФТОВ СССР

Примерно на половине территории СССР формирование современных ландшафтов началось в неогене или четвертичном периоде. Таковы многие горные страны ($А_1$)[1].

Районы четвертичных морских трансгрессий, дельт и пойм рек также относятся к молодым ландшафтам ($А_2$ и $А_3$). Молоды и ландшафты районов последнего оледенения $А_4$, хотя в них местами и обнаруживаются следы ледниковой и послеледниковой эпохи (погребенные торфяники, ископаемые почвы).

К числу молодых ландшафтов, бедных геохимическими реликтами, принадлежат районы эоловой аккумуляции. Ветер, перевевая пески, создает все новые и новые поверхности. Такие «постоянно обновляемые ландшафты» характерны для Каракумов, Кызылкумов и других песчаных пустынь ($А_5$).

Значительно сложнее история ландшафтов ряда районов Казахстана, Урала, Сибири, европейской части СССР, Средней Азии ($Б$).

Многие низменности южной половины СССР сложены четвертичными, преимущественно аллювиальными отложениями. На былых речных долинах близко залегали грунтовые воды, которые, испаряясь, оставляли в почвах соли. Позднее уровень грунтовых вод понизился, реки изменили свои русла, но соли в почвах сохранились. Поэтому на таких равнинах в почвах местами много геохимических солевых реликтов — гипса, сульфатов и хлоридов натрия ($Б_1$).

Загадочна геохимическая история грандиозного пустынного плато Устюрт. Воды сарматского моря покинули этот район десятки миллионов лет назад, здесь не было речных долин, но везде почвы Устюрта имеют мощный гипсовый горизонт. Возможно, этот геохимический реликт — след былого близкого стояния грунтовых вод (сейчас на Устюрте они залегают очень глубоко). Не исключено, что гипс и соли были принесены ветром с Каспийского моря. Для других древних пустынных плато, например Заунгузских Каракумов, былое близкое залегание грунтовых вод установлено ($Б_2$).

В северной половине СССР формирование ландшафтов в четвертичном периоде протекало в условиях гумидного климата. На равнинах Белоруссии, Верхней Волги, Северной Двины и Печоры, Западной Сибири, на аллювиальной равнине Колымы в прошлом близко от поверхности залегали грунтовые воды ($Б_5$). Во многих районах они стоят вблизи поверхности и сейчас. Однако влажность климата определила здесь иной состав геохимических реликтов, чем в пустынях; для них характерна концентрация углерода (торфяники), железа и марганца, связанная с былыми болотами и озерами.

Грандиозная Среднесибирская возвышенность пережила чрезвычайно длительную и сложную историю ($Б_6$). Еще в палеозое на ней установились континентальные условия, стали формироваться гумидные ландшафты. В дальнейшем они неоднократно менялись, но некоторые общие черты оставались неизменными — теплый влажный климат, лесная растительность, болота, аккумуляция в почвах

[1] Здесь и далее индексы характеризуют ландшафты, показанные на историко-геохимической ландшафтной карте СССР (рис. 115).

органического вещества, железа, марганца. В четвертичном периоде земная кора была проморожена на сотни метров, сформировались таежно-мерзлотные ландшафты, которые господствуют и в настоящее время: местами в среднесибирских ландшафтах сохранились геохимические реликты доледникового времени, характерны реликты ледниковой эпохи (различные ископаемые льды).

Еще сложнее история таких районов СССР, где на протяжении десятков и сотен миллионов лет чередовались аридные и гумидные условия, одни типы геохимических реликтов накладывались на другие. Подобное развитие характерно для многих районов Среднего и Южного Урала, Казахстана ($Б_3$). Например, в Центральном Казахстане и Мугоджарах к концу триасового периода герцинские горы были эродированы. Страна превратилась в слабоволнистую равнину с множеством полноводных рек, озер, болот, с густыми тропическими лесами на междуречных пространствах, кислой выщелоченной корой выветривания.

Влажный и теплый климат во многих районах господствовал длительное время, но тектонические условия не оставались постоянными. На участках небольших поднятий верхняя часть коры выветривания размывалась, на поверхности оказывались более глубокие горизонты горных пород, которые также подвергались выветриванию. Так происходило омоложение кислой коры, молодые процессы накладывались на древние. В местах опусканий кора перекрывалась речными, озерными и прочими отложениями. Но и поднятия, и опускания в общем были незначительными, поэтому те или иные горизонты древней коры выветривания сохранялись во многих ландшафтах Казахстана на протяжении юрского, мелового и палеогенового периодов, т. е. свыше 100 млн. лет.

Резкие изменения наступили на большей части этой территории в миоцене. Тектоническая обстановка в это время оставалась спокойной, поднятия и опускания характеризовались небольшой амплитудой, но климат изменился существенно: стало значительно суше, место лесов заняли саванны. По сравнению с современным Центральным Казахстаном климат был теплее (не было морозных зим). Формирование кислой коры выветривания в эту эпоху прекратилось. Местами происходило засоление коры — наложение солевых горизонтов на каолинитовые.

В неогене было много щелочных содовых озер, энергично мигрировал марганец. Это была «марганцевая» и «содовая» эпоха.

В конце неогена началось похолодание. В эпохи четвертичных оледенений, когда климат стал особенно холодным, ландшафтные зоны сдвинулись на юг. Северная часть Западной Сибири покрылась ледником, южнее располагалась тундра, а на месте черноземных и сухих степей — сосново-березовая лесостепь. Потом климат стал суше и зоны сдвинулись на север. Такое смещение зон происходило несколько раз — в ледниковые эпохи становилось суше и холоднее, в межледниковые — теплее и влажнее. Каждой эпохе четвертичного периода соответствовали свои геохимические ландшафты.

В четвертичном периоде в некоторых районах произошли небольшие поднятия, оживилась работа рек, стал формироваться мелкосопочник. Неогеновые отложения и кислая кора выветривания были смыты, на поверхность вышли палеозойские породы. Ландшафт «омолодился», в нем почти не сохранились геохимические реликты. Там, где неотектонические поднятия почти не проявились, ландшафты

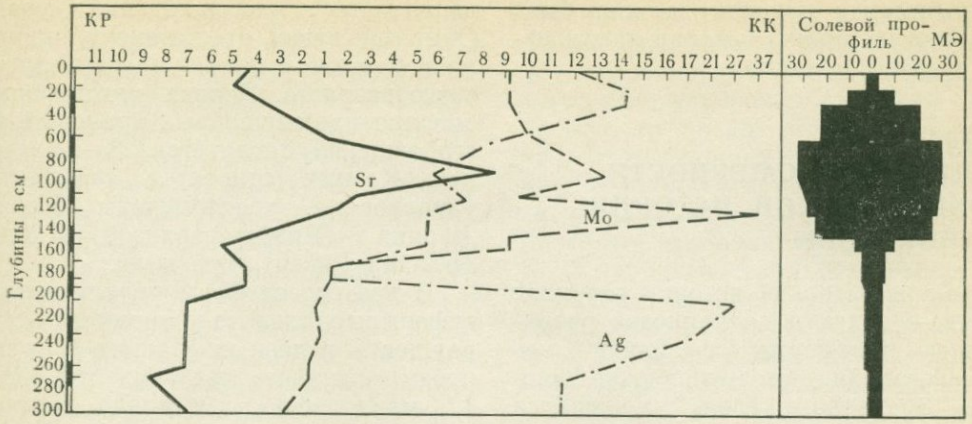



Рис. 116. Древние процессы засоления привели к испарительной концентрации Ag, Mo, Sr в железной шляпе сульфидного месторождения: КК — кларк концентрации, КР — кларк рассеяния (по А. И. Перельману)

представлены слабо расчлененной равниной с неогеновыми и более древними континентальными отложениями, кислой корой выветривания палеозойских пород. Для этих ландшафтов характерны геохимические реликты мезозоя и палеогена (остатки кислой коры выветривания, местами углистые и железистые осадки), неогена (солевые реликты — гипс, кальцит, легкорастворимые соли, часто также соединения марганца), четвертичного периода (солевые реликты).

Таким образом, в современных ландшафтах аридных равнин Казахстана к геохимическим реликтам мезозоя и палеогена относятся аккумуляции Fe и Al, местами Ni, Cr, Co; к реликтам неогена — S, Cl, Na, Ca, Sr, Ba, Mn; четвертичного периода — S, Cl, Na, Ca, Mg и другие элементы солей.

Хотя большинство рудных месторождений Казахстана, Урала и Средней Азии образовалось в палеозое, на земную поверхность многие из них вышли лишь в начале мезозоя. С этого времени рудные элементы включились в гипергенную миграцию. Стали формироваться вторичные ореолы рассеяния рудных месторождений. Примером могут служить вторичные ореолы рассеяния рудных месторождений влажных тропиков триаса и юры. Впоследствии ореолы многократно изменялись процессами кислого выщелачивания, засоления, огипсования и т. д., поэтому в современных ландшафтах эти важнейшие поисковые признаки рудных месторождений часто сильно ослаблены, изменены, деформированы, оторваны от рудных выходов. Так, в Мугоджарах многие железные шляпы сульфидных месторождений, сформировавшиеся в мезозое и палеогене, были засолены в неогене и четвертичном периоде. В результате в верхних горизонтах зоны окисления накопился гипс, резко возросло содержание молибдена, серебра, меди. Если рассматривать такую шляпу как чисто элювиальное образование, то можно неверно оценить перспективы оруденения на глубину, в том числе продуктивность месторождения (рис. 116). Рациональная методика

геохимических поисков должна быть основана на знании истории ландшафтов рудных провинций.

## ГЛАВА 24
## ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Как известно из истории развития Земли, с архея и до кайнозоя разрастались платформы и сокращались геосинклинали, увеличивалась мощность гранитного слоя, уменьшался общий объем и мощность вулканогенных формаций (хотя скорость накопления вулканитов росла). По В. Е. Хаину, от архея к кайнозою возрастала относительная роль поднятий, континентального осадконакопления, наземного вулканизма, кислых интрузий и соответственно уменьшалось значение опусканий, морского осадкообразования, подводного вулканизма и основных интрузий. Эволюционировал гидротермальный метасоматоз: в архее и протерозое наиболее типичным был щелочно-кремниевый и железомагнезиальный метасоматоз, магнезиальные скарны. Для палеозоя более характерны скарны, для позднего палеозоя и мезозоя — грейзены. В мезозое широко были представлены оксеталиты, в кайнозое — пропилиты, вторичные кварциты, аргиллизиты. Следует учитывать, что речь идет лишь об относительном значении в определенные эпохи отдельных процессов, потому что, начиная с протерозоя, развивались все ныне известные формации метасоматитов.

Необратимо эволюционировало и рудообразование. Особенно детально этот вопрос изучен на примере урана. Как установили В. И. Казанский, Н. П. Лаверов и А. И. Тугаринов, по мере развития земной коры происходила закономерная смена типов промышленных месторождений урана. Они отмечают отсутствие урановых месторождений ранне- и среднеархейского возраста. Первая эпоха формирования промышленных урановых месторождений датируется 2,8—2,7 млрд. лет. К ним относятся знаменитые ураноносные конгломераты Южной Африки (Витватерсранд), Канады (Блайнд Ривер), Бразилии.

В протерозое формировались стратиформные золото-урановые месторождения в черных сланцах и ураноносные натровые метасоматиты (2,0—1,6 млрд. лет). Для конца протерозоя и нижнего палеозоя очень характерны черные углеродисто-кремнистые ураноносные сланцы, а для среднего и верхнего палеозоя были особенно характерны разнообразные гидротермальные урановые месторождения (каледониды и особенно герциниды). Формирование особых типов гидротермальных урановых месторождений связано с мезозойской тектоно-магматической активизацией. В кайнозое большое значение приобрело формирование гидрогенных месторождений, связанных с эпигенетическими процессами пластового окисления водоносных горизонтов (с. 323). Если причины эволюции уранового рудообразования все еще недостаточно ясны, то сам факт эволюции, т. е. необратимого развития рудообразования, не вызывает сомнений.

Наиболее резкие изменения происходили в биосфере (Н. М. Страхов, А. Л. Яншин и др.), история которой отмечена исчезновением одних процессов и появлением других. Так, в современную эпоху не образуются морские железистые осадки, широко распространенные в протерозое, красноцветы, писчий мел и т. д. В докембрии не было типичного углеобразования, только с девона известны лесные ландшафты, с неогена — степи, с четвертичного периода — тундры (рис. 117).

Эволюционировал и элементарный состав осадочных пород. Работами А. Б. Ронова и других ученых доказано увеличение содержания в осадочных породах в ходе геологической истории органического вещества, отношения кальция к магнию, трехвалентного железа к двухвалентному, серы сульфатной к сере пиритной. От архея до протерозоя в глинах росли концентрации железа, от архея до нижнего палеозоя — калия. В более позднее время и вплоть до современной эпохи содержание калия и железа уменьшалось. Содержание натрия в глинах от архея до нижнего палеозоя уменьшалось, а с нижнего палеозоя увеличивалось. В карбонатных породах уменьшалась роль доломитов (за счет кальцита).

По Д. В. Рундквисту, эволюция систем земной коры направлена в сторону увеличения сложности и разнообразия. Он показал это на примере эндогенного рудообразования: в более ранние эпохи, например в докембрии, формировались преимущественно метаморфогенные и собственно магматические месторождения, в фанерозое — весьма разнообразные мезо-, теле- и эпитермальные месторождения с телескопированными рудами. При этом усложнялся минеральный состав руд, парагенезисы минералов, увеличивались кларки концентрации. Эта закономерность прослеживается и в более частных случаях, например в эволюции рудообразования, связанного с гранитоидами: с ранними докембрийскими гранитоидами связаны пегматиты, с палеозойскими — скарновые и грейзеновые месторождения, с мезозойскими — более разнообразные сульфидно-касситеритовые, силикатно-касситеритовые, сульфидно-вольфрамитовые и другие гидротермальные месторождения.

Увеличение разнообразия характерно и для биосферы. Например, в земной коре известны месторождения солей, известняков, железных руд и других осадочных полезных ископаемых, сформировавшиеся сотни миллионов лет назад. Естественно, что в начале мезозоя не было месторождений, возникших в более поздние эпохи, следовательно, и дифференциация биосферы была меньше.

В наибольшей степени возрастание сложности характерно для биологических систем: за время геологической истории число видов живых организмов непрерывно увеличивалось, они становились все сложнее и совершеннее (одноклеточные → млекопитающие животные). По подсчетам О. П. Фисуненко в силуре был только один род растений, в конце девона их насчитывалось уже 21, в карбоне — 60, в конце юры — 100, палеогене — 308, неогене — 344 рода. Эволюционировали и биокосные системы: разнообразнее и сложнее становились почвы, илы, ландшафты. Резкое ускорение развития и увеличение сложности характерно для ноосферы, где действуют законы общественного развития.

Представления о развитии земной коры в сторону увеличения сложности и разнообразия, уменьшения энтропии (роста негэнтропии) развивают многие советские и зарубежные ученые. Уменьшение энтропии и рост сложности не происходит самопроизвольно. Для этого необходим приток энергии извне. Непрерывное поступление в земную кору солнечной, радиоактивной, а возможно, и других видов энергии определяет неравновесность систем земной коры, увеличение их сложности и разнообразия, богатство свободной энергией. Главный механизм, с помощью которого солнечная энергия превращается в химическую энергию земной коры,— биологический круговорот атомов (см. гл. 12).

Увеличение сложности и разнообразия не носит монотонный характер:

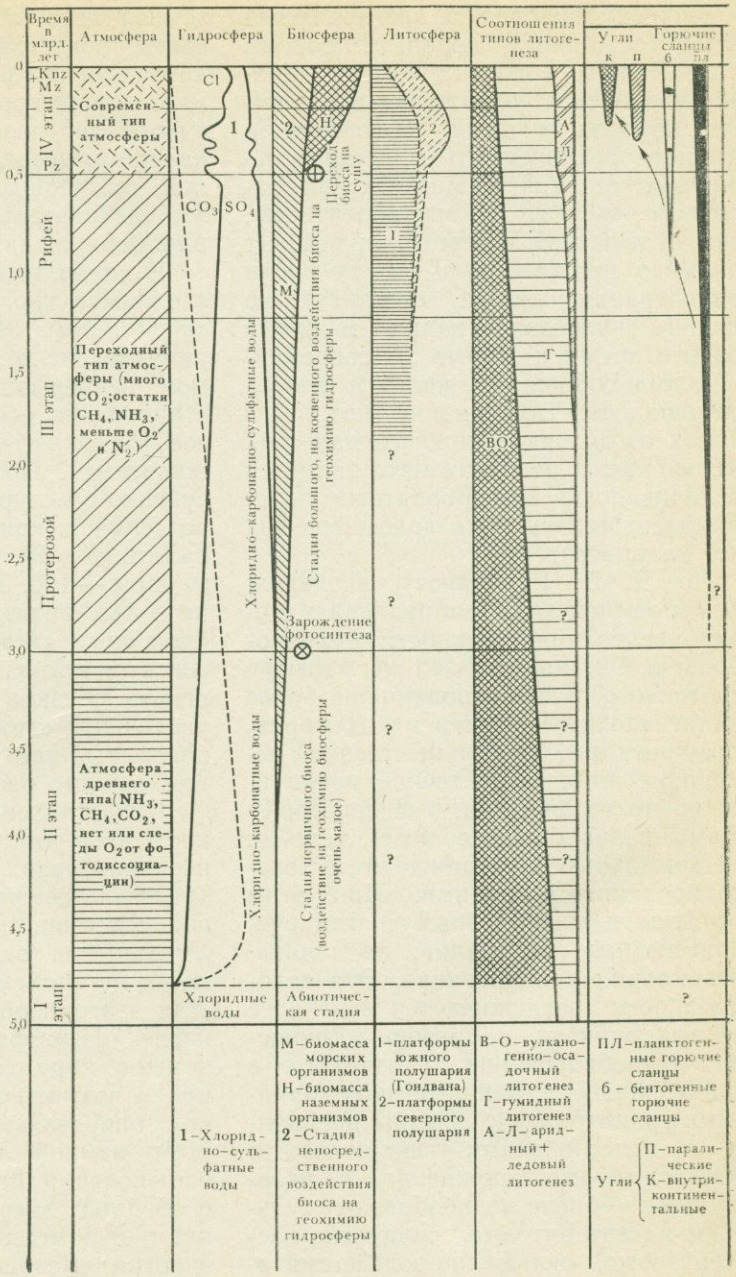
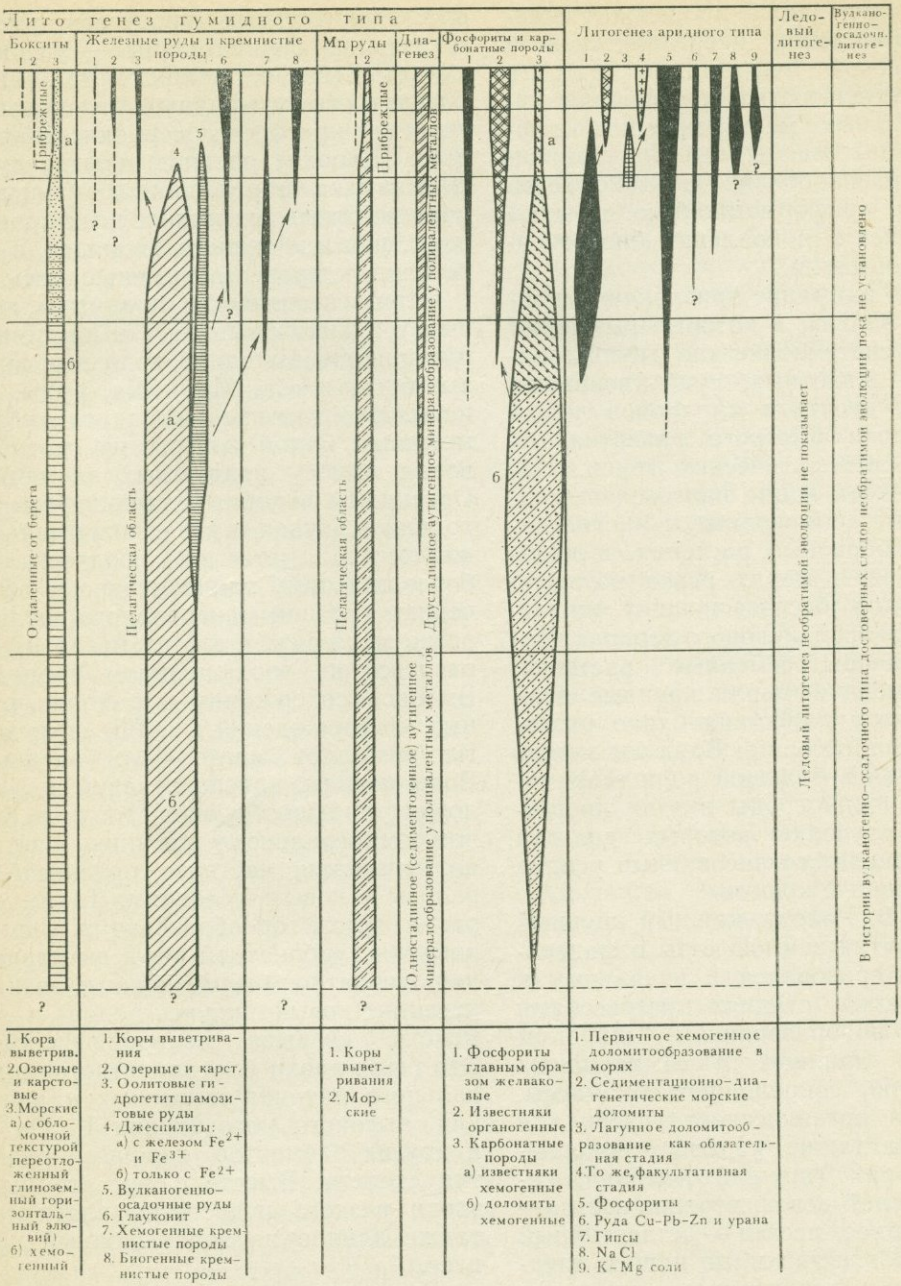



Рис. 117. Развитие гидросферы, атмосферы и осадочного




**породообразования в истории** Земли (по Н. М. Страхову)

в отдельные эпохи происходят скачки в накоплении неорганической и биологической информации. Так, в эпоху складчатости, образования гидротермальных месторождений, дифференциации магмы быстро увеличивалось разнообразие тектоносферы. Еще ярче «информационные взрывы» проявлялись в накоплении биологической информации.

Особое внимание привлекают «критические эпохи», в которые вымирали большие систематические группы растений и животных, существовавшие в течение десятков миллионов лет, а также эпохи быстрого развития отдельных систематических групп. Напомним, что в конце палеозоя вымерли крупные земноводные и многие папоротникообразные растения, в начале кембрия в морях резко возросло число видов беспозвоночных животных, в середине мелового периода появились покрытосеменные растения, в конце мела вымерли крупные ящеры, в начале палеогена бурно развились млекопитающие. Вряд ли можно сомневаться в большой роли геохимических условий среды в этих процессах, на изучение которых должны быть обращены согласованные усилия геохимиков и биологов.

По А. Б. Ронову, каждый крупный цикл развития земной коры в фанерозое характеризовался в начальных и завершающих стадиях регрессиями морей, горообразованием, широким развитием аридных и семиаридных ландшафтов, сокращением биомассы, количества органического углерода в осадках, а также карбонатонакопления в морях (нижний кембрий, силур — нижний девон, верхняя пермь — средний триас, неоген — четвертичный период). В эти эпохи, по нашим представлениям, усиливалась динамика подземных вод, увеличивалась мощность зоны активного водообмена, понижалась кислородная граница, роль восстановительных процессов уменьшалась, а окислительных — увеличивалась. В связи с выходом на земную поверхность сульфидных жил большое значение приобретал сернокислый процесс. Широкое распространение сухого климата обусловливало большую роль нейтральных и щелочных процессов. Значение живого вещества в гипергенных процессах уменьшалось.

При тектонических поднятиях кора выветривания смывалась и на земную поверхность выходили коренные породы, богатые Ca, Mg и Na, руды, содержащие тяжелые и радиоактивные металлы. Сухой климат не способствовал выносу подвижных элементов. Организмы подобных ландшафтов находили в почвах и водах значительное количество металлов, подвергались более сильному радиоактивному облучению. Условия минерального питания резко менялись, и это не могло не отразиться на эволюционном процессе. Высокое содержание в районах рудных месторождений Cu, Pb, Zn и других металлов могло быть вредным. Роды и виды, приспособившиеся в условиях предшествующей эпохи к бедному минеральному питанию, частично вымирали, частично приспосабливались к новым условиям. Таким образом, эпохи горообразования, формирования карбонатной коры выветривания, вероятно, были эпохами возникновения новых видов, родов и семейств, «взрыва видообразования». Это были эпохи благоприятного минерального питания животных и растений, высокого потребления P, Ca, K и других элементов, хорошего развития скелета. Вместе с тем это были эпохи резкого недостатка влаги, что также влияло на эволюционный процесс.

Срединные стадии циклов были отмечены крупными трансгрессиями морей, пенепленизацией рельефа, смягчением и увлажнением климата, рос-

том биомассы, накоплением органического углерода в осадках, энергичным вулканизмом и поступлением $CO_2$ в атмосферу (ордовик, верхний девон — карбон, мел — палеоген), уменьшением мощности зоны активного водообмена, усилением роли кислых и кислых глеевых процессов и повышением кислородной границы. Эволюция организмов в срединные стадии, вероятно, происходила качественно по-иному, чем в эпохи горообразования.

Внимание ученых издавна привлекает проблема «вулканизм и жизнь». С. Аррениус считал, что прекращение вулканизма означает конец жизни на Земле, по Г. Шухерту, обилие жизни коррелируется с количеством $CO_2$ в атмосфере. На связь вулканизма и углеобразования в начале XX в. указывал Д. Н. Соболев. Он считал, что энергичное поступление $CO_2$ в атмосферу в эпохи вулканизма вело к развитию растительности (усиление фотосинтеза) и накоплению углей. Высокое содержание $CO_2$ в атмосфере благоприятствовало также усилению выветривания и кислому выщелачиванию металлов. С интенсивным вулканизмом, поставлявшим $CO_2$ в атмосферу и гидросферу, коррелировалось и карбонатообразование.

По расчетам М. И. Будыко в фанерозое содержание $CO_2$ в атмосфере колебалось от 0,1 до 0,4%, и только в плиоцене произошло его резкое уменьшение. Высокое содержание $CO_2$ определяло преобладание теплых климатов (см. рис. 113).

Между вулканизмом и гипергенной миграцией намечается следующая связь: поступление $CO_2$ в атмосферу при извержении вулканов — усиление фотосинтеза и энергичное разложение органических остатков — формирование мощной коры выветривания и вынос из нее металлов — углеобразование в болотах — интенсивное оглеение в болотах и миграция железа — осаждение сидеритов и белых каолиновых глин — накопление карбонатных осадков в морях.

А. Б. Ронов сформулировал основной закон карбонатонакопления в фанерозое, согласно которому количество карбонатных осадков прямо пропорционально интенсивности вулканизма и площади внутриматериковых морей.

Следовательно, повторение в истории Земли складчатости, горообразования, влажного и сухого климата придавало геохимическим процессам разных геологических эпох некоторые общие черты. Однако все эти явления и процессы развивались на фоне общего необратимого прогрессивного развития земной коры, поэтому нет и полной повторяемости геохимических процессов в ходе геологической истории. Символом их развития служит не круг, а спираль или циклоида (линия, описываемая точкой, находящейся на ободе движущегося колеса). Такое развитие обычно называют циклическим, хотя вернее было его называть циклоидальным.

Продолжительность крупных тектоно-магматических циклов в фанерозое в общем отвечает галактическому году[1]. В ходе геологической истории намечается уменьшение длительности циклов, т. е. ускорение развития земной коры. По Н. Ф. Балуховскому, с палеозоя по кайнозой длительность циклов уменьшилась с 240 до 150 млн. лет. Некоторые исследователи выделяют и более короткие тектонические циклы продолжительностью $88 \pm 22$ млн. лет; 44 млн. $\pm$ 11; 22 млн. $\pm$ 5; 5,5 млн. $\pm$ 2 и т. д. Для биосферы установлены периодические изменения климата: $400\,000 \pm 50\,000$; $200\,000 \pm 50\,000$; $45\,000 \pm 25\,000$; $11\,000 \pm 8\,000$ лет.

[1] Галактический год — время обращения Солнца вокруг центра Галактики, равный примерно 180—220 млн. лет.

По Д. В. Рундквисту, последовательность процессов сохраняется в различных масштабах времени: от всего геологического этапа развития Земли (миллиарды лет) до мелких циклов. Эту закономерность он назвал геогенетическим законом, согласно которому в каждом относительно коротком цикле устанавливаются те же основные особенности эволюции, что и в крупном цикле. Рундквист установил действие этого закона на разных уровнях организации: развития минералов, формаций, магматизма, эндогенных месторождений. В пределах одного цикла, как и в истории земной коры в целом, наблюдается увеличение сложности и разнообразия. Так, общая тенденция развития магматизма на Земле заключается в эволюции магм от основных, которые господствовали в раннем архее, к кислым и щелочным. И в развитии отдельных многофазных интрузий гранитоидов ранние фазы являются более основными, а поздние — более кислыми. Эта же закономерность характерна для отдельных вулканических циклов, например для палеозойского вулканизма Казахстана и Урала, мезо- и кайнозойского вулканизма Дальнего Востока и Карпат.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В «земную кору», ... входит несколько геологических оболочек — биосфера, стратисфера, метаморфическая и гранитная оболочка. Все они когда-то в длении геологического времени находились на земной поверхности, были биосферами. Все они генетически между собой связаны, взятые в целом представляют одно явление.

*В. И. Вернадский*

В предлагаемом учебном пособии освещены основные разделы современной геохимии. В заключение уместно остановиться еще раз на предмете геохимии и единстве земной коры, определяющем единство геохимии как науки.

**О предмете геохимии.** Напомним, что, согласно В. И. Вернадскому, А. Е. Ферсману и их последователям, специфика геохимии заключается в «атомарном уровне исследования» в том, что объектом изучения геохимии является химический элемент, его распределение и миграция в разных системах. Геохимия — история атомов Земли. Подобный подход к исследованию определил новые научные задачи: определение среднего состава земной коры (проблема кларков), изучение всеобщего рассеяния химических элементов, исследование неминеральной формы нахождения элементов в литосфере и др. Многие из этих задач даже не возникали до появления геохимии.

Весь опыт развития геохимии подтверждает правоту концепции Вернадского и Ферсмана. Теперь уже можно сказать, что использование разработанной ими методологии полностью себя оправдало, так как позволило создать самостоятельную отрасль геологии с собственной теорией, понятийным аппаратом, оригинальными методами исследования и многообразными практическими приложениями. Этой науке принадлежит важное место в системе наук о Земле. Принципиальные основы геохимии настолько глубоки, что обеспечат ее быстрое развитие и в дальнейшем.

**Единство земной коры и единство геохимии.** В течение длительного времени связи между глубокими частями земной коры и биосферой трактовались как прямые. Считалось, что магматизм и метаморфизм через состав изверженных и метаморфических пород, вулканические эксгаляции, складчатость, горообразование и другие эндогенные процессы оказывают большое влияние на выветривание, осадкообразование, деятельность подземных вод и другие экзогенные процессы и явления. Обратное влияние гипергенных процессов на эндогенные процессы не рассматривалось. Однако накопленный фактический материал, особенно за последние десятилетия, показал, что связи между эндогенными и гипергенными процессами не прямые, а обратные: процессы, протекающие в биосфере, влияют на состав гидротермальных растворов, магматизм и т. д. Напомним о роли

вадозных вод в питании гидротерм, о том, что многие граниты образовались за счет переплавления осадочных пород, о газовом дыхании земной коры, об осадочном происхождении серы многих гидротермальных сульфидов, и т. д.

Следовательно, земную кору и верхнюю мантию (выше астеносферы) следует рассматривать как большую и сложную динамическую систему, развивающуюся на основе механизма положительной и отрицательной обратной связи. Очевидно, с этих позиций необходим анализ геологических процессов. Примером отрицательной обратной связи в земной коре может служить следующая зависимость: вулканизм поставляет $CO_2$ на земную поверхность — в атмосферу и гидросферу. Фотосинтез и карбонатообразование в морях изымают $CO_2$, связывают его в карбонатах и органических соединениях. В результате содержание $CO_2$ в атмосфере и гидросфере уменьшается, система саморегулируется и стабилизируется. Механизм отрицательной обратной связи, ведущий к саморегулированию и стабилизации земной коры, вероятно, проявляется и в оледенениях, изостазии и т. д.

Единство земной коры находит выражение и в общих законах развития ее отдельных частей и коры в целом: необратимости эволюции, периодичности развития (циклоидальности), негэнтропийности, геогенетическом законе.

Можно выделить несколько важнейших геохимических факторов и процессов, определяющих своеобразие большинства систем земной коры. Это, в первую очередь, окислительно-восстановительные процессы, результаты которых особенно наглядно проявляются в биосфере, где фотосинтез, разложение органических веществ и многие другие процессы суть явления окислительно-восстановительные (см. гл. 12). Значение данных процессов также велико в магме и гидротермальных системах (см. гл. 10, 11). Сказанное объясняется огромной ролью окисления и восстановления в энергетике земной коры. Именно поэтому важнейшей геохимической характеристикой большинства систем и земной коры в целом служат окислительно-восстановительная зональность, отвечающие ей геохимические барьеры — окислительные *A* и восстановительные *B*, *C*, типы концентрации элементов *A* 6, *A* 7 и др.

При дальнейшей дифференциации геохимических условий во многих системах (как в магматических и гидротермальных, так и в биосфере) ведущее значение приобретают щелочность и кислотность среды. Для большинства систем земной коры характерны щелочно-кислотная зональность, кислые *E*, щелочные *D* барьеры, типы концентрации *D* 1, *D* 2, *E* 3, *E* 4 и др.

Большую роль в жизни земной коры и ее крупных подсистем играют круговорот воды и биологический круговорот атомов.

Следовательно, для земной коры характерна не только дифференциация, т. е. большое разнообразие признаков и свойств, но и интеграция — многие общие черты, позволяющие рассматривать ее с единых позиций как целостную систему. Проявление «интегральных тенденций» получило яркое выражение в теории «большого цикла», рассматривающей тектонические процессы, магматизм, осадкообразование и эволюцию жизни как звенья единого процесса развития земной коры и верхней мантии. В. И. Вернадский в 1939 г. писал, что в земную кору входят биосфера, стратисфера, метаморфическая и гранитная оболочки, которые генетически между собой связаны и взятые в целом представляют одно явление.

К «былым биосферам» Вернадский относил граниты. По его представлениям они образовались за счет переплав-

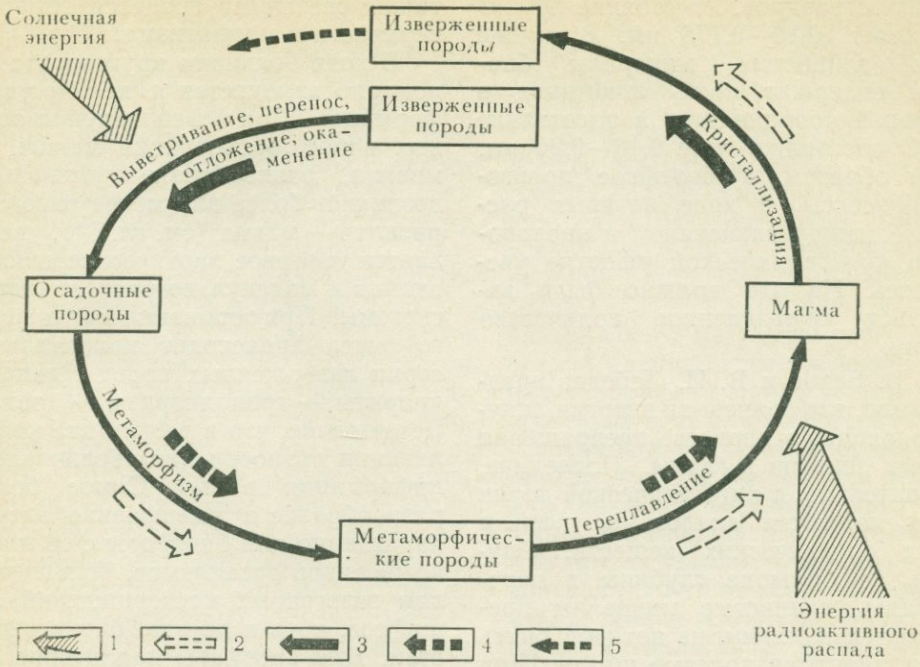



Рис. 118. Большой круговорот веществ, миграция энергии, изменение информации в земной коре (по А. И. Перельману):

*1* — поглощение энергии, *2* — выделение энергии, *3* — рост информации (разнообразия), *4* — уменьшение информации (разнообразия), *5* — начало нового цикла круговорота

ления осадочных пород в процессе «большого круговорота». Естественно, что большой круговорот, как и другие круговороты, следует понимать как форму поступательного развития — циклоиду или спираль: по мере развития земной коры происходило наращивание гранитного слоя. Мощность его в архее, вероятно, была меньше, чем в современную эпоху (рис. 118).

Напомним, что углерод и водород из $CO_2$ и $H_2O$ входят в биосфере в состав органического вещества и являются геохимическими аккумуляторами солнечной энергии. Они «зарядились» ею на земной поверхности — в ландшафтах и верхних горизонтах моря. В биосфере при участии микроорганизмов эти элементы окисляются до $CO_2$, $H_2O$ и других соединений, т. е. геохимические аккумуляторы «разряжаются» и отдают заключенную в них энергию. Часть ее рассеивается в виде тепла, способствующего разогреванию земных недр, а часть расходуется на рудообразование и другие геохимические процессы.

Возможно, что не только углерод и водород органических соединений являются геохимическими аккумуляторами. Н. В. Белов и В. И. Лебедев высказали гипотезу, согласно которой алюминий и некоторые другие металлы, входя в состав глинистых минералов, также могут аккумулировать солнечную энергию. В полевых шпатах — характерных магматических минералах алюминий находится в центре кисло-

родных тетраэдров. Расстояние Al — O составляет 0,16—0,175 нм. В то же время глинистые минералы биосферы содержат часть алюминия в шестерной координации, а расстояние Al — O составляет уже 0,18—0,20 нм. Таким образом, в биосфере произошли процессы, в ходе которых расстояние между алюминием и кислородом в кристаллической решетке увеличилось. На это должно было затратиться определенное количество энергии.

Н. В. Белов и В. И. Лебедев предположили, что солнечная энергия аккумулировалась в процессе превращения полевых шпатов в глины. Последние, следовательно, с энергетической точки зрения являются аналогами углей и других органических веществ. Опускаясь на большие глубины и переплавляясь, глинистые минералы превращаются в магму, из которой опять кристаллизуются полевые шпаты. При этом алюминий переходит из октаэдров в тетраэдры, расстояние между ним и кислородом уменьшается, выделяется энергия. Так, энергия, поглощенная в биосфере, выделяется в магматических очагах и наряду с радиоктивной энергией служит причиной горообразования и других эндогенных процессов. Глинистые минералы выступают в роли своеобразных «горючих ископаемых», которые в отличие от угля отдают заключенную в них энергию лишь при высоких температурах плавления пород.

Гипотеза геохимических аккумуляторов еще не стала теорией, ее проверка затрудняется сложностью эксперимента. Противники гипотезы считают, что роль солнечной энергии в глубинных процессах преувеличена.

Если гипотеза геохимических аккумуляторов верна, то понятие о большом круговороте веществ дополняется понятием о переносе энергии, который также связывает процессы земной поверхности и магматизма.

В ходе большого круговорота закономерно изменяется и количество информации. При переплавлении осадочных пород, образовании магмы, несомненно, разнообразие уменьшается, возникает более или менее гомогенный расплав — магма (см. гл. 11), увеличивается тепловое хаотическое движение атомов и молекул, возрастает энтропия системы. При остывании магматического очага происходит кристаллизация серии изверженных пород (например, диориты → гранодиориты → граниты). Естественно, что в результате кристаллизации разнообразие увеличивается и информация растет. Самое большое разнообразие и уменьшение энтропии характерно для биосферы с ее миллионами видов организмов, большим числом экзогенных месторождений, ландшафтов, почв и других биокосных систем. Для биосферы характерно появление новых видов информации и увеличение ее общего количества.

В земной коре, следовательно, можно различать две категории процессов: идущие с накоплением энергии, увеличением разнообразия, дифференциации, усложненности, уменьшением энтропии (с ростом энергии и информации) и идущие с выделением энергии, увеличением энтропии, уменьшением разнообразия, сложности и информации. Обе категории процессов характерны как для биосферы, так и для глубин земной коры, но первые явно преобладают в биосфере, а вторые — в зоне регионального метаморфизма и магматизма.

Говоря о большом круговороте веществ, не следует забывать, что в глубинах земной коры и верхней мантии большое значение приобретают радиоактивный распад и другие эндогенные источники энергии. Следовательно, для земной коры и верхней мантии характерно взаимодействие солнечной энер-

гии и глубинной энергии Земли и взаимодействие соответствующих различных групп веществ. Материя и энергия биосферы тем или иным путем взаимодействуют с внутренней энергией Земли, веществом глубинного происхождения, поэтому большой круговорот не замкнут и в нижней части (так как продукты биосферы испытывают влияние эндогенных факторов).

В 1955 г. автор писал о необходимости рассмотрения с позиций большого круговорота различных процессов биосферы и магматизма, возможности установления причинных связей между ними. Мы считали, что при разработке общей теории геологии нельзя игнорировать возможность существования глубоких и обратимых связей между развитием жизни на Земле, осадкообразованием, тектоническими явлениями и магматизмом. Именно в связях между поверхностными и магматическими процессами мы усматривали один из основных законов геологии, а сами процессы считали различными проявлениями единого грандиозного по длительности и сложности процесса развития земной коры. За прошедшие четверть века получены новые подтверждения существования большого круговорота.

Новый важный этап в изучении большого круговорота связан с исследованиями А. В. Сидоренко с сотрудниками, о которых упоминалось при характеристике геохимии докембрия (с. 367). А. В. Сидоренко и другие подчеркивают, что образование и развитие сиаля земной коры представляет собой единый *биогеологический процесс,* в котором тесно связаны биогенные и метаморфические процессы. Особенно глубоко данная концепция разработана на примере большого круговорота газов: при осадкообразовании поглощаются $CO_2$ (известняки и др.), $H_2O$ (глины), $O_2$, $N_2$ (органическое вещество) и др., которые снова превращаются в газы при погружении осадочных толщ, их метаморфизме, переработке магматизмом (вулканизм и др.). Таково грандиозное «дыхание» земной коры.

Итак, весьма вероятно, что между тектоно-магматическими циклами и осадкообразованием существует обратная связь. Логично предположить, что осадочные породы, образовавшиеся в кембрие и ордовике, были метаморфизованы и гранитизированы в процессе каледонского магматизма и орогенеза, осадки, накопившиеся в девоне и нижнем карбоне,— в процессе герцинского орогенеза и т. д. Отсюда следует, что особенности осадкообразования в протерозое должны были найти отражение в байкальской металлогении, особенности докембрийского и нижнепалеозойского осадкообразования — в каледонской, палеозойского — в герцинской и т. д. Иначе говоря, причину своеобразия металлогении отдельных эпох и зон следует искать также и в своеобразии предшествующего осадкообразования.

Изложенная концепция в последние годы находит все больше приверженцев. Г. В. Войткевич пишет: «Осадконакопление в биосфере все более подвергалось влиянию жизни. Это привело к резким концентрациям новых веществ в осадочной оболочке, в ее отдельных частях. Вовлеченные впоследствии в процессы ультраметаморфизма древние толщи осадочных пород становятся потенциально рудоносными. В этом кроется одна из причин возникновения металлогенических провинций в земной коре»[1]. С подобных позиций трактует эндогенное рудообразование А. И. Тугаринов.

Так как с ходом геологического времени росла дифференциация осадочных пород и биосферы в целом, то, естест-

[1] *Войткевич Г. В., Закруткин В. В.* Основы геохимии, 1976, с. 309.

венно, что в каждом последующем тектоно-магматическом цикле перерабатывались все более и более дифференцированные осадки, более богатые геохимическими аккумуляторами. А это в свою очередь должно было усиливать энергию тектонических процессов, рудообразования, увеличивать высоту воздымавшихся горных хребтов.

Следовательно, первопричина увеличения сложности и разнообразия эндогенных систем, которую установили Д. Рундквист и другие исследователи, возможно, состоит в развитии биосферы, увеличении ее сложности и разнообразия, прогрессивном накоплении в ней солнечной энергии. Объяснить прогрессивное развитие эндогенных систем за счет глубинных источников энергии трудно, так как количество радиогенного тепла со временем не увеличивалось, а уменьшалось.

*Своеобразие металлогении отдельных зон земной коры, общую прогрессивную эволюцию эндогенной металлогении в процессе развития земной коры необходимо увязать с прогрессивной эволюцией осадкообразования, ростом разнообразия биосферы, накоплением в ней солнечной энергии (угли, глины и т. д.).*

Признание земной коры (и верхней мантии?) динамической системой, развивающейся на основе механизма обратной связи, делает правомерной постановку вопроса о центре (или центрах) этой большой системы. Можно ли говорить о центре земной коры, т. е. о такой ее части, которая имеет ведущее значение, определяет функционирование системы в целом? Существует ли один центр или их два и больше и система является бицентрической или полицентрической?

Несомненно, что одним из центров земной коры является биосфера, так как она уже несколько миллиардов лет поглощает солнечную энергию и в процессе биологического и других круговоротов превращает ее в энергию геохимических процессов. Другим возможным центром, управляющим механизмом земной коры, является верхняя мантия или нижние горизонты земной коры с очагами «корового магматизма».

Очевидно, что установление частей земной коры, управляющих ее механизмом (центров), в частности выявление относительной роли поверхностного (биосферного) и глубинного (мантийного и др.) центров, составляет важную задачу наук о Земле, в том числе и геохимии.

Сказанное выше позволяет говорить о законе прогрессивного[1] развития земной коры (как биосферы, так и тектоносферы): *земная кора представляет собой сложную динамическую систему с обратными связями; непрерывное поступление в нее солнечной энергии, а также глубинной энергии Земли определяет направленное развитие тектоносферы и биосферы, в ходе которого увеличиваются их сложность и разнообразие, неравновесность, накапливается свободная энергия, уменьшается энтропия.*

Из представлений о большом круговороте, о единстве земной коры следуют выводы методологического и методического (для преподавания геохимии) характера.

Если в разных частях земной коры — и в биосфере, и в глубинных системах — развиваются сходные (но не тождественные!) процессы, то очевидно, что знание гипергенных процессов должно помогать изучению гипогенных, а знание гипогенных процессов — пониманию гипергенеза (в широком смысле). Вместе с тем и в геохимии, и в геологии в целом в течение длительного времени изучение обеих групп про-

[1] Под прогрессивным развитием в философии понимается такое развитие, при котором происходит увеличение сложности, упорядоченности, разнообразия, негэнтропии — уменьшение энтропии.

цессов было слабо связано друг с другом, каждое направление развивалось самостоятельно на основе собственной методологии, оригинальных конкретных методик. В этой книге мы постарались показать, что такое положение противоречит единству земной коры как системы. Необходима значительно более тесная связь между научными направлениями, изучающими гипогенные и гипергенные процессы. Особенно это относится к водным системам — гипергенным и гидротермальным.

Необходимо также использование при изложении геохимии различных процессов и систем земной коры общих принципов, единого понятийного аппарата, установление единых законов. Подобная тенденция в изложении основ геохимии наметилась уже в трудах ее великих основоположников В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана и В. М. Гольдшмидта. Еще более усилилась она в наши дни. При составлении данного учебного пособия автор, в меру своих сил, также придерживался этого направления. Сделанное, конечно, далеко недостаточно и не решает проблему, однако надеемся, что идея единства земной коры заинтересует читателей, и это будет способствовать дальнейшим успехам в интеграции отдельных разделов геохимии и, в частности, облегчит усвоение этой науки.

# БИБЛИОГРАФИЯ

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ ПО ГЕОХИМИИ

Рост значения геохимии в науках о Земле привел к увеличению числа изданий, в которых публикуются труды геохимического характера. Почти все периодические издания геологического профиля, а в последние годы и многие географические, почвенные и другие сборники и журналы содержат статьи геохимического характера.

Ниже приведены важнейшие периодические издания, в названия которых входит слово «геохимия»:

1. Геохимия. СССР, Москва.— Журнал.
2. Геохимия и рудообразование. СССР, Киев.— Сборник.
3. Chemical Geology. Amsterdam — Oxford — New-York — Международный журнал.
4. Chemie der Erde. GDP.— ГДР.— Журнал.
5. Geochimica et cosmochimica Acta.— Oxford — New-York — Paris — Frankfurt.— Международный журнал.
6. Journal of Geochemical Exploration. Amsterdam.
7. Geochemical Journal. Япония.— Международный журнал.
8. Organic Geochemistry. США.— Журнал.

Во многих странах за последние 10—20 лет опубликованы обширные библиографии по геологическим наукам, в том числе и по геохимии. В СССР с 1954 г. Всесоюзный институт научной и технической информации (ВИНИТИ) издает Реферативный журнал «Геология» (публикуется ежемесячно отдельными выпусками), в котором среди прочих имеются следующие разделы: «Геохимия, Минералогия, Петрография»; «Геологические и геохимические методы поисков полезных ископаемых»; «Методы разведки и оценка месторождений. Разведочная и промысловая геофизика».

В СССР опубликованы следующие важнейшие библиографические справочники по геохимии:

1. Библиография отечественных библиографий по геологии XVIII в.— 1973 г. Аннотированный указатель по общим вопросам геологии, минералогии, петрографии, геохимии, полезным ископаемым, методам поисков и разведки. Составитель Л. В. Бугельская.— М.: Наука, 1976.

2. Бугельская Л. В. Геохимические методы поисков рудных месторождений. Библиографический указатель литературы (1925—1963).— М.: Наука, 1966, вып. 1, 1967, вып. 2.

3. Редкие щелочные металлы (литий, рубидий, цезий). М.: Изд-во АН СССР, 1962.

Ниже приведены некоторые важнейшие труды по геохимии, опубликованные преимущественно в СССР за последние годы. Автор включил в списки также классические исследования Вернадского, Ферсмана, Гольдшмидта, Кларка и других геохимиков, имеющие основополагающий характер для науки в целом или ее отдельных разделов.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ, ИСТОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ НАУКИ, РАБОТЫ КЛАССИКОВ ГЕОХИМИИ, УЧЕБНЫЕ РУКОВОДСТВА И МОНОГРАФИИ ПО НАУКЕ В ЦЕЛОМ, РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ, ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ, ПРИКЛАДНАЯ ГЕОХИМИЯ


*Аллер Л.* Распространенность химических элементов. М., 1963.

*Беус А. А.* Геохимия литосферы. М., 1972.

*Беус А. А., Григорян С. В.* Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых, М., 1975.

*Булкин Г. А.* Введение в статистическую геохимию. Л., 1972.

*Вернадский В. И.* Избранные сочинения. М., 1954—1960, т. 1—5.

*Виноградов А. П.* Среднее содержание элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.

*Войткевич Г. В., Закруткин В. В.* Основы геохимии. М., 1976.

*Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г.* Краткий справочник по геохимии. 2-е изд. М., 1977.

*Геохимические методы* при поисках месторождений олова, вольфрама и ртути. Владивосток, 1975.

*Гольдшмидт В. М.* Главнейшие работы по геохимии и кристаллохимии. Л., 1933.

*История геологии.* М., 1973.

*Квятковский Е. М.* Литохимические методы поисков эндогенных рудных месторождений. Л., 1977.

*Мэйсон Б.* Основы геохимии. М., 1971.

*Международный* геохимический конгресс (Тезисы докладов). М., 1971.

*Мияки Я.* Основы геохимии. М., 1969.

*Овчинников А. М.* Гидрогеохимия. М., 1970.

*Очерки* современной геохимии и аналитической химии. М., 1972.

*Питьева К. Е.* Гидрогеохимия. М., 1978.

*Поваренных А. С.* Периодическая система элементов и число минеральных видов.— Минералогический сб. Львовского ун-та, 1969, № 23, вып. 1.

*Поваренных А. С.* О распространенности химических элементов в земной коре и числе минеральных видов.— Минералогический сб. Львовского ун-та, 1966, № 2, вып. 2.

*Поликарпочкин В. В.* Вторичные ореолы и потоки рассеяния. /Отв. ред. Л. В. Таусон. Новосибирск, 1976.

*Проблемы* развития советской геологии.— Тр. ВСЕГЕИ, Л., 1971, т. 177.

*Сауков А. А.* Геохимия, М., 1966, 1975.

*Сафронов Н. И.* Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. Л., 1971.

*Соловов А. П.* Основы теории и практики металлометрических съемок. Алма-Ата, 1959.

*Толстой М. И.* Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. Киев, 1976.

*Тугаринов А. И.* Общая геохимия. М., 1973.

*Ферсман А. Е.* Избранные труды. М., 1953—1959, т. 1—5.

*Чердынцев В. В.* Распространенность химических элементов. М., 1956.

*Чирвинский П. Н.* Средний химический состав главных минералов изверженных, метаморфических и осадочных пород. М., 1953.

*Щербина В. В.* Основы геохимии. М., 1972.

*Ahrens L. H.* (editor) Origin and distribution of the elements. Oxford — London, 1968.

*Clarke F. W.* The Data of Geochemistry. 5 edition — U. S. Geol. Surv. bull. 1924, N 770.

*Fornaseri M.* Lezioni di Geochemica. Roma, 1974.

*Goldschmidt V. M.* Geochemistry. Oxford, 1954.

*Krauskopf K.* Introduction to Geochemistry. N—Y, 1967.

*Polanski A. Smulikowski K.* Geochemia, Warsawa, 1969.

*K. Rankama* and *Sahama.* Geochemistry Third edition, Chicago, 1955.

*Wedepohl K. H.* (editor) Handbook of Geochemistry, Berlin, Heidelberg, New-York, 1969.


## МЕХАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ


*Барсуков В. Л.* Основные черты геохимии олова. М., 1974.

*Белов Н. В.* Очерки по структурной минералогии. М., 1976.

*Бойко Т. Ф.* Редкие элементы в галогенных формациях. М., 1973.

*Бондарев Л. Г.* Вечное движение. М., 1974.

*Брусиловский С. А.* О миграционных формах элементов в природных водах.— В кн.: Гидрохимические материалы. М., 1963, т. 34.

*Валяшко М. Г.* Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М., 1962.

*Вовк И. Ф.* Радиолиз подземных вод и его геохимическая роль. М., 1979.

*Гавриленко Е. С., Дерпгольц В. Ф.* Глубинная гидросфера Земли. Киев, 1971.

*Гаррелс Р., Крайст Ч.* Растворы, минералы, равновесия. М., 1968.

*Голева Г. А.* Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. М., 1968.

*Голубев В. С., Шарапов В. Н.* Динамика эндогенного рудообразования. М., 1974.

*Джеффрис Г.* Земля, ее происхождение, история и строение. М.., 1960.

*Ермаков Н. П.* Геохимические системы включений в минералах. М., 1972.

*Жариков В. А.* Основы физико-химической петрологии. М., 1976.

*Космохимия* Луны и планет. М., 1975.

*Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И.* Вода в магматических расплавах. М., 1971.

*Коваленко В. И.* Петрология и геохимия редкометальных гранитоидов. Новосибирск, 1977.

*Куковский Е. Г.* Превращения слоистых силикатов. Киев, 1973.

*Лаврухина А. К.* Ядерные реакции в космических телах. М., 1972.

*Лебедев В. И.* Ионно-атомные радиусы и их значения для геохимии и химии. Л., 1969.

*Летников Ф. А.* Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. М., 1965.

*Лутц Б. Г.* Химический состав континентальной коры и верхней мантии Земли. М., 1975.

*Ляхович В. В.* Редкие элементы в породообразующих минералах гранитоидов. М., 1972.

*Макаров Е. С.* Изоморфизм атомов в кристаллах. М., 1973.

*Маракушев А. А.* Кислотно-щелочные свойства минералов и петрохимические расчеты.— Вестник МГУ, 1973, № 5.

*Марфунин А. С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., 1975.

*Марфунин А. С., Бершов Л. В.* Дефекты и электронно-дырочные центры в минералах.— В кн.: Геохимия, минералогия, петрология. М., 1976.

*Мархинин Е. К.* Роль вулканизма в формировании земной коры. М., 1967.

*Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М., 1971.

*Омельяненко Б. И.* Околорудные гидротермальные изменения пород. М., 1978.

*Питулько В. М.* Вторичные ореолы рассеяния в криолитозоне. Л., 1977.

*Поспелов Г. Л.* Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизм метасоматоза. Новосибирск, 1973.

*Проблемы* поровых растворов в геологии. Минск, 1973.

*Ронов А. Б., Ярошевский А. А.* Новая модель химического строения земной коры. Геохимия, 1976, № 12.

*Рябчиков И. Д.* Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм., М. 1975.

*Синицын В. М.* Сиаль. Л., 1972.

*Соботович Э. В.* Изотопная космохимия. М., 1974.

*Соколов В. А.* Геохимия природных газов. М., 1971.

*Стащук М. Ф.* Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М., 1968.

*Сыромятников Н. Г., Иванова Э. И., Трофимова Л. А.* Радиоактивные элементы как геохимические индикаторы породо- и рудообразования. М., 1967.

*Таусон Л. В.* Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М., 1977.

*Удодов П. А., Онуфриенок И. П., Парилов Ю. С.* Опыт гидрогеохимических исследований в Сибири. М., 1962.

*Урусов В. С.* Энергетическая кристаллохимия. М., 1975.

*Флюидный режим* земной коры и верхней мантии. М., 1977.

*Фридман А. И.* Природные газы рудных месторождений. М., 1970.

*Химическая термодинамика* в петрологии и геохимии.— Справочник. Иркутск, 1971.

*Хитаров Н. И.* Физико-химические особенности глубинных процессов и вопросы глобальной тектоники. М., 1976.

*Шоу Д. М.* Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Перевод с франц. Л., 1969.

*Щербаков А. В.* Геохимия термальных вод. М., 1968.

*Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Г. Н.* Газы термальных вод. М., 1974.

## БИОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ И БИОКОСНЫЕ СИСТЕМЫ

*Алекин О. А.* Основы гидрохимии. Л., 1970.

*Алекин О. А.* Химия океана. Л., 1966.

*Баас Бекинг Л. Г. М., Каплан И. Р., Мур. Д.* Пределы колебаний pH и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред.— В кн.: Геохимия литогенеза. М., 1963.

*Биогеохимия* диагенеза осадков океана. М., 1976.

*Бунеев А. Н.* Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М., 1956.

*Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М., 1965.

*Виноградов А. П.* Введение в геохимию океана. М., 1967.

*Виноградов А. П.* Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., 1957.

*Гаррелс Р., Маккензи Ф.* Эволюция осадочных пород. М., 1974.

*Германов А. И.* Кислород подземных вод и его геохимическое значение.— Изв. АН СССР, сер. геолог., 1955. № 6.

*Гинзбург И. И.* Геохимия и геология древней коры выветривания на Урале.— Тр. ИГН АН СССР. М., 1947.

*Глазовская М. А.* Геохимические основы типологии и методики исследования природных ландшафтов. М., 1964.

*Дегенс Э.* Геохимия осадочных образований. М., 1967.

*Добровольский В. В.* Гипергенез четвертичного периода. М., 1966.

*Казанский Ю. П.* Седиментология. Новосибирск, 1976.

*Карцев А. А.* Основы геохимии нефти и газа. М., 1978.

*Кист А. А.* Биологическая роль химических элементов и периодический закон. Ташкент, 1973.

*Ковалевский А. Л.* Биогеохимические поиски рудных месторождений. М., 1974.

*Ковальский В. В.* Геохимическая экология. М., 1974.

*Ковда В. А.* Биогеохимические циклы в природе и их нарушение человеком.— В кн.: Биогеохимические циклы в биосфере. М., 1976.

*Ковда В. А.* Основы учения о почвах. М., 1973, т. 1, 2.

*Колодяжная А. А.* Агрессивность природных вод в карстовых районах европейской части СССР. М., 1970.

*Кропачев А. М.* Факторы миграции и осаждения малых (акцессорных) элементов в зоне гипергенеза. Пермь, 1973.

*Кузнецов В. А.* Геохимия аллювиального литогенеза. Минск, 1973.

*Летунова С. В., Ковальский В. В.* Геохимическая экология микроорганизмов. М., 1978.

*Лисицын А. П.* Процессы океанской седиментации. М., 1977.

*Лисицына Н. А.* Вынос химических элементов при выветривании основных пород. М., 1973.

*Лукашев К. И., Лукашев В. К.* Основы геохимии гипергенеза. Минск, 1975.

*Манская С. М., Дроздова Т. В.* Геохимия органического вещества. М., 1964.

*VIII Международный конгресс* по органической геохимии. Тезисы докладов. М., 1977, т. 1, 2.

*Мухамеджанов С. М.* Гидрогеология северо-восточной части Казахстана. Алма-Ата, 1971.

*Никитина А. П., Витовская И. В., Никитин К. К.* Минералого-геохимические закономерности формирования профилей и полезных ископаемых коры выветривания. Некоторые вопросы методики их изучения. М., 1971.

*Перельман А. И.* Геохимия ландшафта. 2-е изд., М., 1975.

*Перельман А. И.* Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). 3-е изд., М., 1968.

*Пиннекер Е. В.* Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М., 1966.

*Полынов Б. Б.* Избранные труды. М., 1956.

*Посохов Е. В.* Общая гидрогеохимия. Л., 1975.

*Природные изотопы* гидросферы. М., 1975.

*Соколов И. А.* Особенности геохимии ландшафтов Камчатки в связи с современной вулканической деятельностью.— В кн.: Геохимия ландшафта. М., 1967.

*Смирнов С. И.* Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. М., 1974.

*Смирнов С. И.* Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. М., 1971.

*Страхов Н. М.* Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М., 1978.

*Султанходжаев А. Н.* Ферганский артезианский бассейн. Ташкент, 1972.

*Успенский В. А.* Введение в геохимию нефти. Л., 1970.

*Хасанов А. С.* Гидрогеохимия мезозойских отложений Амударьинского артезианского бассейна. Ташкент, 1976.

*Хорн Р.* Морская химия. М., 1972.

*Шварцев С. Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., 1978.

*Швец В. М.* Органические вещества подземных вод. М., 1973.

*Шишкина О. В.* Геохимия морских и океанических иловых вод. М., 1972.

*Экологическая* и геохимическая деятельность микроорганизмов.— Сб. статей. М., 1976.

*Юдович Я. Э.* Геохимия ископаемых углей. Л., 1978.

*Яхонтова Л. К., Грудев А. П.* Зона гипергенеза рудных месторождений. М., 1978.

## ТЕХНОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ

*Актуальные проблемы* изменения природной среды за рубежом /Под ред. А. М. Рябчикова. М., 1976.

*Биогеохимические циклы* и их изменение человеком. М., 1976.

*Глазовская М. А.* Ландшафтно-геохимические системы и их устойчивость к техногенезу.— В кн.: Биогеохимические циклы в биосфере. М., 1976.

*Глазовская М. А.* Техногенез и проблемы ландшафтно-геохимического районирования.— Вестник МГУ. Сер. географ., 1968, № 1.

*Будыко М. И.* Глобальная экология. М., 1977.

## РЕГИОНАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ

*Герасимовский В. И., Волков В. П.* Геохимия Ловозерского щелочного массива. М., 1966.

*Глазовская М. А.* Ландшафтно-геохимическое районирование суши Земли.— Вестник МГУ. Сер. географ., 1967, № 5.

*Говоров И. Н.* Геохимия рудных районов Приморья. М., 1977.

*Иванов В. В., Мейтув Г. М.* Геолого-геохимические исследования рудных провинций. М., 1972.

*Міцкевич Б. Ф.* Геохімічні ландшафти Українського щита. Київ, 1971.

*Питьева К. Е.* Основы региональной геохимии подземных вод. М., 1969.

*Перельман А. И.* Геохимические ландшафты (Карта геохимических ландшафтов СССР). М-б 1 : 20 000 000.— Физико-географический атлас мира. М. 1964.

*Прогнозирование* рудоносных площадей. М., 1976.

*Редкие щелочные металлы* в породах Украины. Киев, 1976.

*Тайсаев Т. Т.* Роль ландшафтно-геохимического районирования при литохимических поисках в Бурятии.— В кн.: Литохимические поиски рудных месторождений. Алма-Ата, 1972.

*Ферсман А. Е.* Геохимические проблемы Союза. Очерк первый. Основные черты геохимии Союза. Л., 1931.

*Ферсман А. Е.* Геохимия России. Пг, 1922.

## ГЕОХИМИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

*Баталин Ю. В., Касимов Б. С., Станкевич Е. Ф.* Месторождения природной соды и условия их образования. М., 1973.

*Геология* и геохимия рудных месторождений. М., 1971.

*Иванов В. В.* Геохимия рассеянных элементов в гидротермальных месторождениях. М., 1966.

*Кренделев Ф. П.* Металлоносные конгломераты. Новосибирск, 1974.

*Лисицин А. К.* Гидрогеохимия рудообразования. М., 1975.

*Мирошников А. Е., Прохоров В. Г.* Геология и геохимия кварцево-золоторудных месторождений Саралинского рудного поля. Красноярск, 1974.

*Павлов Д. И.* Экзогенные хлоридные воды и эндогенное рудообразование. М., 1975.

*Прохоров В. Г.* Геохимические особенности пород, руд и минералов индикаторов колчеданных месторождений. М., 1970.

*Рундквист Д. В., Неженский И. А.* Зональность эндогенных месторождений. Л., 1975.

*Сафронов Н. И., Мещеряков С. С., Иванов Н. П.* Энергия рудообразования и поиски полезных ископаемых. Л., 1978.

*Солодов Н. А.* Минерагения литофильных редких металлов. М., 1978.

*Смирнов В. И.* Геология полезных ископаемых. М., 1976.

*Экзогенные* эпигенетические месторождения урана. М., 1965.

*Сыромятников Н. Г., Трофимова Л. А., Замятин Н. И.* Стабильные изотопы и радиоэлементы как индикаторы рудообразования. Алма-Ата, 1978.

## ГЕОХИМИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Александров С. М., Барсуков В. Л., Щербина В. В.* Геохимия эндогенного бора. М., 1968.

*Анисимов Л. А.* Геохимия сероводорода и формирование залежей высокосернистых газов. М., 1976.

*Беус А. А.* Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., 1960.

*Борисенко Л. Ф.* Ванадий. М., 1973.

*Борисенок Л. А.* Геохимия галлия. М., 1971.

*Бурков В. В., Подпорина Е. К.,* Стронций. М., 1960.

*Галимов Э. М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. М., 1968.

*Геохимия,* минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. М., 1964, т. 1.

*Голева Г. А.* Гидрогеохимия рудных элементов. М., 1977.

*Гольдшмидт В. М.* Сборник статей по геохимии редких элементов. М., 1938.

*Евсеева Л. С., Перельман А. И., Ива-*

*нов К. Е.* Геохимия урана в зоне гипергенеза. М., 1974.

*Зауташвили Б. З.* Геохимия микроэлементов глубоких подземных вод. Тбилиси, 1978.

*Крайнов С. Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах. М., 1973.

*Кузьменко М. В., Еськова Е. Д.* Тантал и ниобий. М., 1968.

*Минеев Д. А.* Лантаноиды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений. М., 1974.

*Моисенко В. Г.* Геохимия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока. М., 1977.

*Перельман А. И.* Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., 1972.

*Рехарский В. И.* Геохимия молибдена в эндогенных процессах. М., 1973.

*Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А.* Очерки геохимии ртути. М., 1972.

*Смыслов А. А.* Уран и торий в земной коре. Л., 1974.

*Фурсов В. З.* Ртуть — индикатор при геохимических поисках рудных месторождений. М., 1977.

*Холодов В. Н.* Ванадий. М., 1968.

## ИСТОРИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

*Басков Е. А.* Палеогидрогеологический анализ. Л., 1976.

*Белов Н. В., Лебедев В. И.* Источники энергии геохимических процессов.— Природа, 1957, № 5.

*Войткевич Г. В., Лебедько Г. И.* Полезные ископаемые и металлогения докембрия. М., 1975.

*Казанский В. И., Лаверов Н. П., Тугаринов А. И.* Эволюция уранового рудообразования. М., 1978.

*Лукашев К. И.* Введение в палеогеохимию земной коры. Минск, 1974.

*Ронов А. Б.* Вулканизм, карбонатонакопление, жизнь (закономерности глобальной геохимии углерода).— Геохимия, 1976, № 8.

*Ронов А. Б., Мигдисов А. А., Ярошевский А. А.* К геохимической истории внешних оболочек Земли.— В сб.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., 1972.

*Сафронов В. С.* Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М., 1969.

*Сидоренко Св. А., Сидоренко А. В.* Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. М., 1975.

*Страхов Н. М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., 1963.

*Холодов В. Н.* Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. М., 1973.

*Ярошевский А. А.* Модель геохимического цикла и эволюция состава пород земной коры.— В кн.: Геохимия, минералогия, петрология. М., 1976.

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ


Абиогенная теория нефтеобразования 209
Абсолютная геохронология (методы) 93
— — — калий-аргоновый 93
— — — радиоуглеродный 93
— — — рубидий-стронциевый 93, 344
— — — свинцовый 93
Агломерация 363
Аддитивность ионных радиусов 66
Аддитивный ореол 155
Анатексис 185
Апограниты 185
Артезианский бассейн 237, 238
— — гидрогеохимия 237—250
— — историческая геохимия 377—381
Архейский этап развития земной коры 364, 365
Ассоциации элементов
— — запрещенные 50
— — парагенные 50, 68, 69, 70, 115, 130, 142, 151, 152, 158, 159, 178, 179, 182, 184, 188, 190, 191, 195, 203, 209, 212, 213, 254, 300, 303, 314, 318, 319, 324, 325, 340, 342, 361, 371, 383
Астеносфера 35
Астроблемы 364
Атмосфера
— вторичные радиоизотопы 91, 92
— надземная 97, 98, 99
— подземная 99, 100
Атмофильные элементы 330, 331, 332
Атомные объемы 330, 331
— радиусы 66, 68
Аэроионы 97
— легкие 97
— тяжелые 97

Базальтовый слой 24, 25, 30
Байкалиды 371
Биогенная миграция 13, 196—268, 400—401
Биогенное минералообразование 210
Биогеологический процесс 395
Биогеохимические барьеры 43, 341
— методы поисков 204, 336
— ореолы 204
— провинции 203
— функции живого вещества в земной коре 196, 197
— — — — — — — азотная 206
— — — — — — — биохимическая 197
— — — — — — — водородная 206
— — — — — — — восстановительная 206
— — — — — — — кислородно-углекислотная 197
— — — — — — — концентрационная 203
— — — — — — — сероводородная 205, 206
— — — — — — — углеводородная 205
— — — — — — — углекислотная 205
— эндемии 203, 362
Биогеохимия 10, 196
Биокосные системы 16, 204, 216, 217, 223, 236, 250, 256, 258, 259, 267, 297, 394
Биологический круговорот химических элементов 211, 212, 251, 256, 261, 267, 268, 295
Биомасса 261
Биосфера 266, 267, 268, 292, 293, 365, 366, 385, 391, 396
Биофильность химических элементов 200, 335, 345, 346, 348, 354, 357, 360
Большой круговорот химических элементов в земной коре 392—395
Бром 355
— геохимия 355

Вадозно-гидротермальные месторождения 167
Ведущие элементы 49
Венд 370
Вертикальная гидрогеохимическая зональность 237
Влажные тропики 251
— — геохимия 251, 252
— — историческая геохимия 374, 375
— — латериты 252
Водная миграция 106
— — температурные условия 106, 107
Водные мигранты 328, 329
Водоносные горизонты 236
— — былые 236
— — геохимическая систематика 239
— — глеевые 243
— — кислые 240
— — нейтральные карбонатные 240
— — понятие 236, 239
— — сернокислые 240
— — сероводородные 248
— — содовые 242

Водоносные горизонты соленосные 241
Водородная связь 105
Водоросли 203, 278, 291
Воздушные мигранты 328, 329, 360
Восстановительная глеевая обстановка, 126, 221, 225, 243
— сероводородная обстановка 125, 126, 146, 221, 225, 229, 248—250
Восстановительные геохимические барьеры 126, 163
Время пребывания химических элементов в океане 261
Вторичные ореолы рассеяния 241, 255
Вулканизм 351, 355, 364, 366, 375, 377, 389
Выветривание 216
— геохимия 216, 217
Выщелачивание 252
— геохимические типы 252, 281

Газовое дыхание земной коры 103
Газово-жидкие включения в минералах 159, 160, 161, 353
Газово-пылевая туманность 363
Газовые ореолы 101
— растворы 100, 169
Газы 96
— активные 96
— ведущие 96
— классификация 96
— месторождений полезных ископаемых 101
— миграция 96
— пассивные 96
Галогенез 139
— историческая геохимия 141
— общие черты 139, 140
— основные соли 139
— распространение 140
— энергетические коэффициенты 139
Гелиевая съемка 103
Геогенетический закон 390
Геологическая стадия развития Земли 364
Геолого-геохимические типы рудных районов 300
Геохимическая зональность 16
— — латеральная 16
— — вертикальная 16
Геохимическая классификация ландшафтов 251
— — природных вод 113
— — рудных месторождений 316
Геохимическая классификация элементов
— — — Вернадского 330, 331
— — — Гольдшмидта 331, 332
— — — Заварицкого 327, 328
— — — по условиям гипергенной миграции 328—330
— — — Ферсмана 327, 328
Геохимическая провинция 301
— специализация гранитоидов 188
— экология 203
Геохимические аккумуляторы 197, 267, 393
Геохимические аномалии 21
— — безрудные 21
— — рудные 21
— — гидрогеохимические 136
— — и оруденение 313
— барьеры 42, 43, 80, 81, 115, 116, 126, 130—134, 142, 163—166, 232—235, 247, 282, 315
— зоны 295
— ландшафты 222
— — кальциевого класса 222, 255
— — кислого глеевого класса 255
— — кислые 254
— — сернокислые 254
— — содовые 255
— методы поисков полезных ископаемых
— — — — — атмохимические 19, 101—102
— — — — — биогеохимические 19, 204
— — — — — гидрогеохимические 19, 136—138, 241, 337
— — — — — литохимические 19—21, 255
— — — — — почвенно-гидрохимические 116
— — — — — сорбционно-солевые 116
— пояса 302
— реликты 306, 381
— спектры 48—49
— типы базальтов 182
— — гранитов 184—185
— узлы 303
— фации 224
— эпохи 363
Геохимический фон 18, 45
Геохимических аккумуляторов гипотеза 393, 394
Геохимическое картирование 304, 316
— поле 18
— районирование 304
Геохимия 5
— библиография 398
— изотопов 12, 91, 92, 103, 167, 202
— и защита среды 22, 277
— и здравоохранение 21, 283—284
— и поиски руд 18
— история 5—13
— и сельское хозяйство 20
— и технология 22
— методология 13
— минералов 9, 158, 183, 188, 191, 319
— нефти 206—209
— океана 259—266
— определение 5
— органическая 206
— осадочных пород 226—228
— отдельных элементов 334, 402, 403
— предмет 5, 391
— рудных месторождений 307, 402
— систем 3, 40
— торфа 210
— угля 209
физическая 76
Геохимия ландшафта 251

Геохимия ландшафта и поиски руд 255
— — и проблема видообразования 253
Геоэнергетическая теория А. Е. Ферсмана 72, 154, 253, 351
Герцинский тектоно-магматический цикл 375
Гидратация ионов 106
Гидрогенные месторождения урана 322, 384
Гидрогенез 237
Гидрогеохимическая зональность (вертикальная) 237
Гидрогеохимические аномалии 136
— карты 137
Гидрогеохимия 10, 237
Гидрослюдизация монтмориллонита 208
Гидротермальное рудообразование 153
— — геохимические барьеры 161
— — — особенности 153
— — геохимия минералов 158
— — источники воды, газов и рудных элементов 166
Гидротермальные системы 143
— процессы 148
— — кислотные 149
— — щелочные 149
Гидротермы современные 144
— — бессероводородные 145, 146
— — кислородные 144
— — сероводородные 146
— — систематика по окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным условиям 144
Гидрохимия 11
Гипергенные системы 107
Главная зона нефтеобразования 209
— фаза нефтеобразования 209
Глеевая среда 373
Глеевые барьеры 323
— воды 243
Глины 226
— кларки 226, 227
Горнопромышленные ландшафты 287
— геохимия 287, 288
Города 289
— геохимия 289
Градиент геохимического барьера 43
Гранитизация 186
Гранитный слой 24, 25
Гранитоиды 184
— апограниты 185
— геохимическая специализация 188—189
— геохимические типы 185
— геохимия минералов 188

Давление жизни 198
Двусторонние геохимические барьеры 234
Денудация 55
— механическая 55, 56, 286
— химическая 55, 56, 290
Десульфуризация 206
Дефицитные элементы 32, 203, 254, 255
Дефлюкция 62
Диагональных рядов правило 68
Дискретность и непрерывность 17
Диссипация 99
Дифференциация магмы 169
Диффузия 87, 169
Диффузионные ореолы 88
Догеологическая стадия развития Земли 363
Дорожные ландшафты 288
— — геохимия 288
Древняя кора выветривания 232
Дренажная оболочка 26

Емкость поглощения 118
Естественные радиоактивные элементы (ЕРЕ) в земной коре 89

Железобактерии 366
Железо-марганцевые конкреции 266, 292
Живое вещество 196
— — кларки 199
— — масса 198
— — понятие 196

Загрязнение среды 277
Закон биологического круговорота атомов 214
— Вернадского 215
— прогрессивного развития земной коры 396
— распределения элементов в системах
— — — — — логнормальный 45
— — — — — нормальный 44
Звезды изоморфизма 69, 70
Земля 22
— возраст 363
— оболочечное строение 22—23
Землетрясения
— геохимические признаки 104
Земная кора
— Казахстана 25
— кларки 27, 29—31
— Южного Забайкалья 25
Зона весьма замедленного водообмена 237, 358
— выщелачивания 131, 320
— замедленного водообмена 237
— интенсивного водообмена 237
— пластового окисления 239, 323
Зональность гидротермальных месторождений по Эммонсу 154
— первичных ореолов по Григоряну-Овчинникову 154, 155
Зонная плавка 36, 364

Избыточные элементы 32, 203
Изобарный потенциал в геохимии 77—80
Изоморфизм 9, 69, 120, 159, 169, 358
Изоморфная емкость минералов 70
Изотопы

Изотопы серы 202
— углерода 202
Илы 223
— геохимическая систематика 224
— геохимическая сущность 223
— глеевые 225
— окислительные 224, 225
— сероводородные (сульфидные) 225
Импульс миграции 41
Институты геохимические 9
Интенсивность миграции
— — водной 134
— — уравнение 40
Интерсфера 37
Инфильтрационный этап развития артезианского бассейна 377
Информационные взрывы 293, 388
Информация в геохимии 14, 15, 227
Ионосфера 99
Ионный обмен 116
— потенциал 71
— сток 290
Ионы 66
— в земной коре 66
— типа благородных газов (с 8-электронной оболочкой) 331
— типа купро (с 18-электронной оболочкой) 331, 332
Испарительная концентрация химических элементов 142, 253, 254, 350, 383
Испарительные аномалии 142
Историко-геохимическая карта 320
Историческая геохимия 185, 363, 403
— — рудных месторождений 315, 316
Историзма принцип 17
Итай-Итай (болезнь) 278
Иод 358
— геохимия 358—362
Иодо-бромные воды 357, 358, 360

Кадмий 278
— и загрязнение 278
Каледониды 372
Калий 340
— геохимия 340
Кальциевый барьер 347
Каолинизация эпигенетическая 246
Карбонатизация эпигенетическая 241
Карбонатиты 191
Карбонатные породы 226
— кларки 226, 227
Катагенез 237, 377
Катархей 364
Кембрий 371
К-захват 93
Кинетика и динамика физико-химической миграции 85
Кислородная граница 388
Кислородные воды 125
Кислородный геохимический барьер 126, 163, 246, 247, 249, 252
Кислотно-щелочная зональность 246
Кислотно-щелочные условия 126
— — вод 126
— — магмы 172
Кислые геохимические барьеры 130, 164, 165, 232
— почвы 252, 281
Кларка Вернадского закон 28
Кларки 27
— атомные 30—33
— весовые 27—29, 334, 340, 343, 346, 348, 353, 356, 359
— живого вещества 199
— изверженных пород 173
— концентрации 42, 46, 48, 308, 310, 336, 338, 341, 344, 347, 349, 353, 356, 357, 360, 385
— океана 261, 263, 264
— осадочных пород 226, 228
— рассеяния 47, 383
Климат и геохимическая зональность биокосных систем 295
Коллоидная миграция 113, 114, 252, 267
Колчеданные месторождения 317
— — геохимия 317—321
Комплексные ионы в земной коре 82, 110, 161, 324, 348, 352, 353
Конвекция 88, 169
Константа равновесия 82
Контрастность 43
— миграция 229
— геохимического барьера 43
Концентрация водородных ионов (PH) 126
— элементов на геохимических барьерах 44, 132, 133
Кора выветривания 228
— — геохимическая систематика 233
— — глеевая 236
— — засоленная 382
— — карбонатная 235
— — кислая 234, 369, 375
— — сернокислая 233
— — соленосная 236
— — фазы развития 230—232
Космическая стадия развития Земли 364
Космохимия 37, 38
Коэффициент биологического поглощения 200
— водной миграции 134, 337, 342, 345, 350, 354
— накопления 184
Коэффициенты геохимические 46, 57, 157, 182, 191, 303, 355, 361
Криогенез 138, 139
Красноцветные ландшафты 374
Критические эпохи 388
Круговорот воды 267

Ле-Шателье принцип 15, 76

Литий 334
— геохимия 334
Литогеохимические карты 20, 306
Литосфера 35
— понятие 35
— кларки 29—31
Литофильные элементы 330—332
Луна 37
— геохимия 37

Магма 168
— давление 169
— окислительно-восстановительные условия 171
— состав 170
— температура 169
— щелочно-кислотные условия 172
Магматическая **миграция**
— — глубина очагов 168
— — общие особенности 168—170
Магматические породы 172
— — геохимическая систематика 172, 178—181
Мантия 35
— кларки 36
— состав 36
Массоперенос (способы) 87
Медальонная съемка 64
Мезозой и кайнозой (геохимическая история) 375
Метаколлоиды 114
Метамиктный распад минералов 93
Метасоматоз 148
— гидротермальный 148, 338, 356
— гипергенный 114
— диффузионный 148
— инфильтрационный 148
Метасоматиты 150
— рудоносные 151
— типы 149
Метасоматическая зональность 149
Метасоматические формации 150, 151
Механическая дифференциация 57
— миграция 55
Механические ореолы рассеяния
— — — математическая модель 61
Механический барьер 43, 60, 61
Миграция химических элементов 13
— — — виды 13
— — — кинетика 85
— — — разнообразие 51, 66
Микрогальванические пары 124
Микронефть 208
Микроорганизмы 205
— геохимическая роль 205
Микроэлементы 30, 199
Минеральные кларки 158
Минералы 63
— индикаторы 63
— кислотофильные 165
— кислотофобные 165
Минералы концентраторы 63, 159
— узники 160
Мониторинг геохимический 280
Мохо (граница) 23
Мультипликативные ореолы и показатели 155, 303, 305

Натрий 337
— геохимия 337
Негэнтропия 385
Нейтронно-активационный анализ 89
Необратимая эволюция земной коры 384
Неотектонический этап развития земной коры 337
Нефелинизация 191
Ноосфера 269
— и человек 283
— оптимизация 282
— понятие, общие особенности 269, 290, 292, 383, 385

Оазисы 287
— геохимия 287
Обменная сорбция 115
Обменные катионы 117
Обратная связь 15
Оглеение 245
— карбонатное 246
— кислое 245, 374
— содовое 248
— соленосное 248
Озон 99
— озоновый экран 99, 370
Океан 259
— геохимия 12, 259
— кларки 262
Окисление и восстановление 74
Окислительная обстановка 125
Окислительно-восстановительная зональность систем земной коры 215, 219, 221, 228, 239, 373, 392
Окислительно-восстановительный потенциал $E_0$ 121, 356
Окислительно-восстановительные условия 125
— — — вод 125
— — — магмы 171
— — — систем Земли 74
Оптимизация техногенеза 280
Организмы-концентраторы 203
Органическая геохимия 12, 206
Органические газы 96
Ореолы рассеяния 19
— — вторичные 19
— — закрытые 62
— — надрудные 359
— — открытые 62
— — первичные 18, 153
— — подрудные 156
— — субфоновые 157

Осадочно-миграционная теория нефтеобразования 208, 209
Основной геохимический закон Гольдшмидта 39
Оторванные аномалии 255
Офиолитовые пояса 183
Оценка аномалий 255

Палеобиогеохимия 12, 210, 352
Палеогидрогеохимия 377
Палеозой средний и верхний 373
Парагенезис 50—51
Парагенные ассоциации элементов в рудах 314
Параметры миграции 40
— — интенсивные 40
— — экстенсивные 40
Парастерезис 50
Параэлементы 50
Пегматиты 334
— ассоциации элементов 334
— историческая геохимия 371
— формации по глубинности 193
Перепроизводство информации 12
Перисфера 37
Периодическая система элементов 7
— роль в геохимии 7, 326
Песчаники 226
— кларки 226
Петрохимия 168
Пиролит 35
Поверхностные воды 257
— — геохимическая систематика 257
— — кислые 258
— — нейтральные и щелочные 258
— — сернокислые 257
— — сильнокислые 257
— — содовые 258, 259
— — солянокислые 258
— — формирование химического состава 210
Поглощающий комплекс 118
Погребенный гидрогеохимический ореол 136
Подвижных компонентов принцип 50
Показатель зональности 156
Полярные газы 96
Поля устойчивости минералов 131
Поровые воды 107
Постмагматического рудообразования теория 166
Потоки рассеяния 62
Почва 217
— биогенная аккумуляция элементов 218
— геохимическая систематика 221
— геохимическая сущность 217
— классы 222
— неравновесность 218
— окислительно-восстановительная зональность 219
— почвенный профиль 219
— ряды 221
— центр 222, 223

Правило диагональных рядов 334
— Розенбуша 190
— фаз 81
— четности Оддо-Гаркинса 32
Принцип централизации 15, 222, 239, 251, 280
Прогнозные геолого-геохимические карты 395
Прогрессивное развитие земной коры 396
Произведение растворимости 110, 111
Протерозой нижний и средний 367
Протокристаллизация 182, 183
Прямая связь 14
Пустыни 252
— геохимия 252
— техногенные 287

Работа рудообразования 310
Равновесие 83
— локальное 83, 84
— термодинамическое 83, 84
Радиационно-химические явления 92
Радикалы свободные 73, 74
Радиоактивность 89
— земной коры 89
— и энергетика 94
Радиогеология 89
Радиолиз 75, 92, 93, 141, 208, 240
Раздоломичивание 241
Разложение и синтез воды в земной коре 109
Разложение органических веществ в биосфере 204
Разломное засоление 142
Районирование территории по условиям геохимических поисков 306
Рассеяние химических элементов 8, 28
Рассолы 141, 159
Растворы сквозьмагматические 169
Региональная геохимия 294, 402
— — рудных месторождений 315
Регионально-геохимическая дифференциация 294, 301
Редкие элементы 30
— рассеянные 30, 356, 359
Рифей 368
Ртуть 278
— загрязнение среды 278
— ртутнометрические поиски 102
Рубидий 343
— геохимия 343
Рудные месторождения 307
— — геохимия (содержание понятия) 307
— — запасы в единицах кларков 311
— — разнообразие генетических типов 309
— — формы нахождения элементов в рудах 314
Ряды биологического поглощения 201
— мантийности элементов 181
— миграции химических элементов в коре выветривания 229
— интенсивности миграции и концентрации элементов в термальных водах 147

Сапропель 225, 282
Связанная вода 107
Связь 277
— обратная 277, 391, 392, 395, 396
— прямая 391
Сейсмическая модель Земли 22, 23
Серебряный барьер 358
Сернокислый ландшафт 288
— процесс 297, 337, 388
Сероводородный барьер 163, 256, 319, 371, 377
Сиботаксические группы в магме 170
Сидерофильные элементы 330
Системы земной коры
— — — абиогенные 15
— — — биокосные 15, 215, 216
— — — неравновесность 14, 258
— — — разнообразие 385
— — — саморегуляция 392
— — — сложность 385
— — — стационарность 260
— — — техногенные 15
— — — централизация 396
Смешение вод 112
Смог 289
Современные гидротермы 144
Содовые воды 374
Содовый эпигенез 351
Солевая эпигенетическая зональность 60
Соленакопления эпохи 141, 373, 374
Солифлюкция 62
Солнце 38
Соляной карст 241
Соляные озера 141
Сорбционно-солевой метод поисков руд 116
Сорбционный барьер 115, 247, 341, 346
Сорбция 51, 115, 266, 267, 340, 344, 371
Стационарные процессы 83, 141, 277
Стратосфера 99
Структура воды 104, 105
Сульфидный барьер 319

Талассофильность 261, 264, 337, 339, 342, 345, 347, 348, 351, 353, 356, 360
Тектоно-магматическая активизация 376
Тектоно-магматические циклы 395
Тектоносфера 35, 299, 364
Термобарогеохимия 159
Термодинамика в геохимии 76
Термодинамический барьер 80, 162
Термокаталитические процессы (термолиз) 101, 208, 360
Техногеомы 285
Техногей 270
Техногенная миграция 269, 402
— — информационные особенности 277
— — в океане 291
— — в реках и озерах 290
— — оптимизация 280
— — энергетика 276
Техногенное геохимическое давление 274, 275
Техногенные водоносные горизонты 284, 285
— геохимические аномалии 275, 285
— — — глобальные 275
— — — локальные 275
— — — региональные 275
— зоны выщелачивания 275
— илы 284
— коры выветривания 284
— (культурные) ландшафты 285
— почвы 284
— системы 274, 277
— геохимические барьеры 42, 43, 275, 282
Техногенный ореол рассеяния 275
Технофильность 270, 273, 274, 337, 340, 343, 345, 347, 352, 355
Торможения химических реакций принцип 84
Треки деления 93
Тропики влажные 251
— — геохимия 251
Тропосфера 97
Тяжелая вода 108

Углекислое дыхание земной коры 367
Углеродистые сланцы 370
— — геохимия 370
Ультраосновные и основные породы 181
— — — — геохимические типы 182
— — — — геохимия минералов 183
— — — — состав 181
Уран 321
— геохимия 321
— гидрогенные месторождения 322

Факторы миграции 39
— — внешние 39
— — внутренние 39
Физико-химическая миграция 13, 65
Физико-химические барьеры зоны гипергенеза 43, 132, 211
Физико-химическое моделирование на ЭВМ 82
Фильтрационный эффект 149
Фильтрация 88
Фитонциды 97
Флюиды 107, 377
Формы нахождения элементов 9, 40, 161
Фотосинтез 197
— геохимия 197
Фтор 347
— геохимия 347, 352
Фугитивность 172

Халькофильные элементы 330
Хелаты 112
Хемосинтез 198
Химическая активность горных пород 129
Химические элементы 70
— — анионогенные 70, 261, 332, 357

Химические элементы катионогенные 70, 261, 332
— — минералофильные 53
— — минералофобные 53
— — образование (синтез) 33, 38
— — способность к минералообразованию 51, 53
— — циклические 330
Химическое сродство 77
Хлор 352
— геохимия 352—355

Цезий 346
— геохимия 346
Цезиеносные слюдиты 195
Цементация 216
Центросфера 37
Цикличность (циклоидальность) геохимических процессов 389
Циклические соли 338, 339, 349, 353

Шлихо-геохимический метод поисков 63—64
Щелочные геохимические барьеры 130, 132, 165, 232, 233, 235
— изверженные породы 189—192
— — — история изучения 189
— — — геохимическая систематика 189
Щелочные изверженные породы, геохимия минералов 191
— — — генезис 191

Эволюция газового состава атмосферы в фанерозое 370
— рудогенеза в фанерозое 372
Эвапориты 139
Эвтрофикация водоемов 291
Эйситы 149
Электронно-дырочный центр 74
Электроотрицательность 71, 72, 352
Электрохимические процессы 124
Элизионный этап развития артезианских бассейнов 377
Эманационная дифференциация 169
Эндемический зоб 362
Энергия рудообразования 309
Энтропия 80, 385, 394
Эпигенез 237
Эпигенетическая зональность 323, 324

Ядерная геология 89
Ядро Земли
— — гипотезы состава 36
— — кларки 36

# ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ


Айдиньян Н. Х. 403
Албул С. П. 116
Алекин О. А. 11, 113, 239, 400
Алексеев А. С. 24
Александров Г. В. 153
Александров С. М. 402
Альтгаузен М. Н. 371
Альтовский М. Е. 238
Аллер Л. 38, 399
Амшинский Н. Н. 300
Андреев Ю. К. 248
Анисимов Л. А. 249, 402
Антропова Л. В. 116
Апельцин Ф. Р. 186
Аренс Л. 45, 66, 399
Аррениус С. 389
Архангельский В. Н. 238

Баас Бекинг Л. 130, 400
Бабинец А. Е. 108
Баддингтон А. 23
Базанов Г. А. 44
Базилевич Н. И. 198
Балуховский Н. Ф. 389
Барабанов В. Ф. 160, 161
Баранов Э. Н. 315
Баранова Н. Н. 160
Барсуков В. Л. 152, 156, 161, 164, 399, 402
Барт Т. 261
Басков Е. А. 381, 403
Баталин Ю. В. 402
Бацанов С. С. 66
Бедер Б. А. 142, 239, 361
Белевцев Я. Н. 166, 232
Белов Н. В. 66, 67, 68, 169, 170, 197, 340, 344, 346, 393, 394, 399, 403
Белоусов В. В. 95
Бербидж Б. 363
Беркнер Л. 370
Бернал Д. 106
Бертло М. 77
Берцелиус И. 6
Бершов Л. В. 400
Беус А. А. 30, 31, 149, 173, 179, 185, 226, 227, 301, 332, 399, 402
Билибин Ю. А. 298
Бишоф К. 7, 26
Блох А. М. 108
Бойко Т. Ф. 399
Бойль Р. 6
Бокий Г. Б. 66, 67, 68, 340, 344, 346
Болтвуд Б. 93
Бондарев Л. Г. 399
Борисенко Е. Н. 147, 247
Борисенко Л. Ф. 402
Борисенок Л. А. 402
Бородин Л. С. 189
Боуэн Н. 169
Бошкович Р. 6
Брейтгаупт И. 7
Бродский А. А. 136
Брусиловский С. А. 400
Брэгг В. Л. 169
Брызгалин О. В. 161
Бугельская Л. В. 398
Бугельский Ю. Ю. 145
Будыко М. И. 276, 370, 389, 402
Булах А. Г. 80
Булкин Г. А. 399
Буллен К. 23, 34
Бунеев А. Н. 238, 401
Бунзен Р. 7
Бурков В. В. 402
Буссенго Ж. 7
Бушинский Г. И. 373
Бюффон Ж. 6

Валяшко М. Г. 113, 141, 343, 400
Вант-Гофф Я. 11, 50, 76, 77, 140
Вассоевич Н. Б. 58, 209
Вашингтон Г. 23, 27, 28
Вегенер А. 300
Ведеполь К. Х. 57, 226, 227, 399
Вернадский В. И. 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 17, 27, 32, 40, 46, 50, 89, 93, 108, 113, 196, 199, 216, 217, 223, 228, 237, 253, 266, 269, 270, 326, 330, 331, 333, 391, 392, 397, 398, 399, 401
Виноградов А. П. 10, 29, 30, 35, 173, 199, 203, 204, 217, 226, 227, 254, 260, 262, 334, 339, 363, 371, 399, 401

Виноградов В. И. 164, 203, 366
Виноградский С. Н. 198
Витовская И. В. 401
Власов К. А. 9, 50, 189
Вовк И. Ф. 92, 141, 160, 209, 240, 400
Войткевич Г. В. 37, 363, 370, 399, 400, 403
Волков В. П. 402
Воскресенский С. С. 286

Гавриленко Е. С. 400
Гаврусевич Б. А. 330
Галецкий Л. С. 189
Галимов Э. М. 402
Гаранин А. В. 48
Гаркинс Д. 32
Гаррельс Р. 130, 224, 228, 259, 260, 400, 401
Гаусс К. 44, 45
Гедройц К. К. 117, 217, 242
Гельмгольц Г. 77
Генкин А. Д. 184
Герасимовский В. И. 189, 402
Герлинг Э. К. 93
Германов А. И. 87, 167, 239, 401
Гиббс У. 77, 80, 81, 82
Гильгардт Е. 242
Гиммельфарб Б. М. 373
Гинзбург А. И. 186, 193, 335
Гинзбург И. И. 10, 46, 229, 401
Глазовская М. А. 217, 234, 285, 401, 402
Глазовский Н. Ф. 142, 275
Говоров И. Н. 299, 402
Гоголев И. Н. 217
Годовиков В. Н. 248
Голева Г. А. 83, 145, 400, 402
Гольдберг И. С. 124
Гольдберг Е. 262
Голубев В. С. 86, 87, 319, 400
Гольдшмидт В. М. 9, 23, 39, 66, 69, 71, 72, 76, 81, 139, 199, 261, 330, 331, 332, 333, 397, 398, 399, 402
Горжевский Д. И. 167
Григорьев С. М. 25, 26
Григорян С. В. 155, 301, 315, 399
Грудев А. П. 401
Гриненко В. А. 203
Гумбольдт А. 7, 295
Гутенберг Б. 23
Гюйгенс Х. 6

Давитая Ф. 279
Дальтон Д. 5
Дворов В. И. 145
Дегенс Э. 401
Дегенхардт Х. 242
Демокрит 5
Дерпгольц В. Ф. 238, 400
Джеффрис Г. 34, 400
Джоли Д. 94
Дистлер В. В. 184
Добровольский В. В. 59, 114, 217, 401
Добровольский Г. В. 217
Добродеев О. П. 197, 376
Добрэ Г. 26
Докучаев В. В. 217, 221, 295
Домарев В. С. 166
Дончева А. В. 287
Дроздова Т. В. 401
Дубов Р. И. 62
Дуров С. А. 242
Дюма Ж. 7

Евсеева Л. С. 87, 402
Еськова Е. Д. 8, 403
Елисеева О. П. 216
Еремеев А. Н. 103
Ермаков Н. П. 159, 400
Ершов А. Д. 103

Жариков В. А. 76, 82, 148, 150, 165, 400
Жбанов Э. Ф. 63

Заварзин Г. А. 366
Заварицкий А. Н. 46, 168, 192, 327, 328
Загоскин В. А. 63
Зайцев И. К. 238
Закруткин В. В. 325, 399
Залашкова Н. 149
Замятин Н. И. 402
Захариасен В. Х. 66
Зауташвили Б. З. 403
Зейлик Б. С. 364
Зеленов К. К. 258, 373
Зотов А. В. 163
Зинченко О. В. 4, 300
Зубков В. А. 270
Зхус И. Д. 208
Зюсс Э. 266

Иванов А. 86
Иванов В. В. 299, 300, 316, 318, 402
Иванов К. Е. 402
Иванова Э. Н. 400
Игнатович Н. К. 237
Ишевская И. Г. 303

Кадик А. А. 170, 171, 400
Казаков А. В. 10, 265
Казанский В. И. 384, 403

Казанский Ю. П. 401
Казицин Ю. В. 148, 153
Казмин В. Н. 306
Калп Д. 203
Канцель А. В. 157
Капков Ю. Н. 305
Каплан И. Р. 400
Карапетьянц М. Х. 172
Капченко П. Н. 238
Капустинский А. Ф. 10, 23, 36, 72
Карпов И. К. 82
Картледж Г. 71
Карцев А. А. 99, 401
Касимов Б. С. 402
Каширцева М. Ф. 322
Квятковский Е. М. 40, 53, 305, 399
Кист А. А. 401
Кирхгоф Г. Р. 7
Кларк С. П. (мл.) 363, 364
Кларк Ф. У. 10, 26, 27, 28, 398, 399
Ковалевский А. Л. 204, 401
Ковальский В. В. 203, 401
Ковда В. А. 217, 290, 376, 401
Коган Я. Л. 205
Когарко Л. Н. 490
Коваленко В. И. 400
Козлова Н. Д. 400
Колодяжная А. А. 401
Коновалов Г. С. 11
Копелиович А. В. 106
Коржинский Д. С. 76, 82, 83, 84, 88, 148, 149, 164, 169, 186
Корню Ф. 230
Королева Р. В. 246
Коссович П. С. 217
Костерин А. В. 63, 64
Крайнов С. Р. 146, 335, 403
Крайст Ч. 400
Крамбейн В. 224
Красинцева В. В. 357
Красников В. И. 136, 311, 312
Краускопф К. 131, 266, 399
Кренделев Ф. П. 402
Крештапова В. Н. 210
Кристалев П. В. 129
Кропачев А. М. 401
Крюков П. А. 108
Кудельский А. В. 360
Кудерина Л. Д. 47
Кудрявцев Н. А. 209
Кузьменко М. В. 189
Кузнецов В. А. 300, 401
Куковский Е. Г. 88, 400, 403
Курнаков Н. С. 11, 140
Кухаренко А. А. 58
Кюри П. 93

Лаверов Н. П. 384, 403
Лаврухина А. К. 39, 363, 400
Лавуазье А. 6
Ламарк Ж. Б. 266
Лапп М. А. 357, 359
Ларин В. Н. 36, 363
Ларионов Г. Ф. 116
Латыш В. Т. 4
Лебедев В. А. 246
Лебедев В. И. 50, 66, 68, 69, 340, 344, 346, 393, 394, 400, 403
Лебедев Е. Б. 400
Лебедев Л. М. 145, 163
Лебедько Г. И. 403
Левинсон А. 305
Левинсон-Лессинг Ф. Ю. 46, 50, 168
Левкипп 5
Леммлейн Г. Г. 179
Ленеф Н. 86
Леруа Е. 269
Летников Ф. А. 148, 156, 157, 186, 192, 400
Летунова С. В. 401
Либих Ю. 7
Линдгрен В. 50, 107
Лисицин А. К. 324, 402
Лисицын А. П. 86, 266, 401
Лисицына Н. А. 401
Ловеринг Т. 319
Ломоносов М. В. 6
Лопатин Г. В. 56
Лукашев В. К. 300, 401
Лукашев К. И. 228, 300, 401, 403
Лукреций Кар 5
Лутц Б. Г. 400
Ляхович В. В. 188, 189, 400

Магакьян И. Г. 368, 376
Макаренко Ф. А. 105
Макаров Е. С. 69, 159, 400
Маккензи Ф. 228, 259, 260, 401
Мак-Келви В. 86, 371
Максимович Г. А. 57, 86
Малахов И. С. 172
Малюга Д. П. 204
Манская С. М. 401
Маракушев А. А. 76, 172, 400
Маринов Н. А. 238
Мармо В. 166
Марфунин А. С. 68, 69, 400
Мархинин Е. К. 365, 400
Маршалл Р. 370
Масалович В. А. 107
Мейсон Б. 37, 194, 195, 399
Мейтув Г. М. 299, 402
Мельников И. В. 161
Менделеев Д. И. 7, 17, 209, 326
Мечников И. И. 284
Мещеряков С. С. 402
Мигдисов А. А. 403
Миллер С. 365
Минеев Д. А. 403

Миропольский Л. М. 374
Мирошников А. Е. 399, 402
Мицкевич Б. Ф. 300, 402
Мияки Я. 399
Моисеенко В. Г. 300, 403
Моксхэм Р. 184
Мур Д. 400
Мухамеджанов С. М. 374, 401
Мэккинчер Д. 262

Наумов Г. Б. 162, 400
Ненадкевич К. А. 93
Неженский И. А. 315, 317, 402
Ниггли П. 46, 76
Никитин В. Д. 192
Никитин К. К. 401
Никитина А. П. 401
Николаев В. А. 82
Ноддаки И. и В. 11
Норман Д. 364
Нот Л. 365

Обер Ж. 86
Обручев В. А. 299
Овчинников А. М. 11, 107, 113, 146, 166, 238, 239, 399
Овчинников Л. Н. 107, 149, 152, 153, 155, 310, 315
Оддо Г. 32
Озерова Н. А. 159, 164, 403
Омельяненко Б. И. 149, 150, 165, 216, 400
Онуфриенок И. П. 129, 400
Опарин А. И. 365
Орлов И. В. 306
Островский И. А. 170

Павлов А. П. 364
Павлов Д. И. 245, 402
Павлова И. Г. 150
Панет Ф. 10
Парилов Ю. С. 400
Перельман А. И. 47, 60, 96, 147, 200, 212, 229, 264, 273, 323, 329, 333, 383, 393, 401, 402, 403
Перчук Л. Л. 148, 172
Петерсилье И. А. 111, 190
Петров В. П. 228, 231, 238
Петровская Н. В. 88
Пиннекер Е. В. 109, 401
Питьева К. Е. 399, 402
Питулько В. М. 139, 400
Плиний Г. С. 6
Поваренных А. С. 52, 53, 71, 399
Подпорина Е. К. 402
Полинг Л. 66, 71
Поликарпочкин В. В. 62, 63, 399
Полынов Б. Б. 10, 201, 210, 211, 214, 217, 221, 228, 229, 230, 231, 251, 254, 401
Полянски А. 399
Посохов Е. В. 11, 239, 242, 401
Поспелов Г. Л. 143, 148, 153, 400
Пошехонов Е. Ф. 87
Прайс Н. 364
Приклонский В. А. 87
Прохоров В. Г. 158, 162, 288, 317, 319, 399, 402
Пустовалов Л. В. 10, 224, 374

Радина В. А. 205
Радченко О. А. 205
Разин А. А. 246
Разумовский Н. К. 45
Рамберг Г. 186
Ранкама К. 399
Рассказов Н. М. 124, 244
Рафальский Р. П. 161
Рейли 6
Рехарский В. И. 150, 151, 159, 161, 165, 178, 403
Рингвуд А. 35
Родионов Д. А. 46
Ронов А. Б. 206, 304, 369, 370, 385, 388, 389, 400, 403
Росс Д. 38
Рундквист Д. В. 150, 315, 317, 385, 390, 396, 402
Русько Ю. А. 4, 232
Руттен М. 366, 368
Рыженко Б. Н. 400
Рысс Ю. С. 125
Рябчиков И. Д. 166, 172, 400

Сабинин Д. А. 218
Садецки-Кардоши Е. 332
Сает Ю. Е. 116, 117, 236
Салаи А. 118
Самарина В. С. 11
Самойлов О. Я. 106, 238
Самойлов Я. В. 10
Сапожников Д. Г. 228
Сауков А. А. 3, 9, 17, 50, 51, 72, 102, 159, 166, 183, 274, 297, 363, 399, 403
Сафронов В. С. 403
Сафронов Н. И. 11, 28, 309, 310, 311, 312, 399, 402
Сахама Т. 399
Свешников Г. Б. 124
Севергин В. М. 6, 50
Семененко Н. П. 36
Семенов А. И. 303
Семенов Е. И. 189
Сергеев Е. М. 270

Сердюк З. Д. 246
Сидоренко А. В. 103, 365, 366, 367, 395, 403
Сидоренко С. А. 365, 367, 403
Синицин В. М. 24, 364, 370, 377, 400
Смирнов А. А. 167
Смирнов В. И. 297, 309, 373, 402
Смирнов С. И. 87, 88, 401
Смирнов С. С. 129, 139, 298
Смирнов Я. Б. 239
Смирнова Г. Н. 400
Смит Г. 76
Смолин П. П. 178
Смуликовский К. 399
Смыслов А. А. 403
Снядецкий Е. 6
Соболев В. С. 35
Соболев Д. Н. 389
Соботович Э. М. 363, 364, 400
Соколов В. А. 11, 95, 96, 101, 102, 400
Соколов Д. С. 238
Соколов И. А. 401
Соловов А. П. 11, 18, 48, 61, 312, 399
Солодов Н. А. 402
Станкевич Е. Ф. 402
Сташук М. Ф. 400
Страхов Н. М. 57, 58, 142, 224, 228, 265, 266, 295, 343, 373, 384, 386, 401, 403
Стретт Р. 94
Судовиков Н. Г. 166, 186
Султанов К. М. 210
Султанходжаев А. Н. 401
Сыромятников Н. Г. 400, 402

Тайсаев Т. Т. 306, 402
Татарский В. Б. 241
Таусон Л. В. 168, 171, 182, 185, 186, 189, 400
Твалчрелидзе Г. А. 376
Тейяр де Шарден 269
Теняков В. А. 366, 367
Теодорович Г. И. 224
Теофраст 6
Толстихин Н. И. 113
Толстой М. И. 20, 399
Томсон И. Н. 299
Трейбс А. 208
Трофимова Л. А. 400, 402
Тугаринов А. И. 162, 167, 202, 366, 369, 384, 395, 399, 403
Турекьян К. К. 57, 226, 227, 363
Тюрюканов А. Н. 217
Тютюнов И. А. 138

Уайт Д. 164
Удодов П. А. 11, 129, 137, 400
Уклонский А. С. 50, 249
Урусов В. С. 73, 400
Успенский В. А. 205, 401

Фаворская М. А. 299
Фарадей М. 170
Фаулер Р. 106
Ферсман А. Е. 3, 8, 9, 10, 13, 17, 21, 23, 27, 28, 30, 32, 33, 39, 50, 55, 65, 66, 68, 69, 72, 73, 76, 139, 140, 141, 153, 154, 162, 166, 179, 182, 183, 185, 189, 192, 193, 194, 269, 270, 274, 283, 294, 295, 301, 302, 303, 305, 307, 326, 327, 328, 333, 335, 346, 374, 391, 397, 398, 399, 402
Филатов К. В. 238
Филлипс В. 26
Фисуненко О. П. 385
Форель Ф. 257
Форназери М. 399
Фохт И. 27, 28
Фридман А. И. 400
Фурье Ж. 87
Фурсов В. З. 102, 103, 104, 403

Хаин В. Е. 384
Хант Д. 206
Хасанов А. С. 401
Хитаров Н. И. 107, 170, 400
Ходаковский И. Л. 161, 400
Холдейн Д. 365
Холодов В. Н. 371, 372, 373, 403
Хорн Р. 401

Челищев Н. Ф. 120
Чердынцев В. В. 399
Чирвинский П. Н. 30, 37, 50, 399
Чухров Ф. В. 114, 145, 163, 167, 203, 204, 252, 366

Шарапов В. Н. 86, 400
Шарипов И. П. 44
Шарков Ю. В. 62
Шварцев С. Л. 109, 124, 166, 167, 238, 401
Швец В. М. 113, 401
Шёнбейн Х. 7
Шилова Е. И. 284
Шиманский А. А. 44
Шипулин Ф. К. 168
Шишкина О. В. 401
Шлезинг Т. 265
Шмидт О. Ю. 363
Шоу Д. 184, 188, 400
Шпренгель К. 7
Шухерт Г. 389

Щеглов А. Д. 167, 295, 302, 376
Щерба Г. Н. 25, 151
Щербаков А. В. 163, 164, 167, 248, 400
Щербаков Д. И. 9, 294
Щербаков Ю. Г. 300
Щербина В. В. 9, 50, 71, 160, 338, 399

Эддингтон А. 39
Эммонс В. 154, 163
Энгельс Ф. 5, 13
Эпикур 5
Эли де Бомон Ж. 7, 26
Эпстайн С. 365

Юдович Я. Э. 209, 401
Юри Г. 363

Яковлев В. И. 305
Яницкий И. Н. 103
Яншин А. Л. 141, 384
Ярошевский А. А. 35, 87, 400, 403
Яхонтова Л. К. 124, 401

# УКАЗАТЕЛЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ


Азот 31, 91, 92, 95, 99, 173, 199, 200, 203, 206, 226, 262, 264, 273, 359
Актиний 68, 70, 90
Алюминий 52, 57, 67, 68, 70, 71, 147, 151, 173, 187, 199—201, 212, 226, 229, 262, 264, 273, 311, 318, 341, 394
Америций 67, 272, 330
Аргон 67, 68, 71, 90, 93, 95, 97, 174, 199, 226, 261, 272, 327

Барий 47, 48, 52, 143, 147, 176, 182, 187, 188, 191, 199, 201, 212, 227, 229 262, 264, 273, 308, 340, 345, 347
Берклий 330
Бериллий 95, 143, 147, 151, 173, 187, 194, 199, 200, 201, 212, 226, 229, 262, 273, 311, 318, 340, 345, 347, 402
Бор 57, 95, 143, 147, 151, 173, 182, 187, 190, 191, 194, 199, 200, 201, 203, 209, 212, 213, 226, 229, 262, 264, 273, 347, 348, 351, 353, 360, 402
Бром 44, 45, 95, 147, 175, 199—201, 212, 226, 229, 262, 264, 273, 322, 343, 347, 349, 351, 353, 355, 359, 360

Ванадий 53, 57, 67, 70, 71, 95, 147, 174, 182, 188, 199, 200, 201, 212, 226, 229, 262, 264, 273, 308, 311, 318, 402, 403
Висмут 53, 70, 75, 90, 91, 137, 143, 151, 177, 182, 187, 199, 204, 227, 262, 273, 311, 318, 319, 322
Водород 52, 67, 68, 70, 91, 92, 97, 99, 100, 105, 106, 108, 122, 143, 164, 171, 173, 198, 199, 200, 203, 206, 226, 261, 262, 264
Вольфрам 52, 57, 67, 68, 70, 90, 95, 100, 143, 151, 161, 177, 182, 187, 188, 194, 199, 201, 204, 212, 213, 227, 229, 262, 273, 308, 311, 312, 318, 358

Гадолиний 67, 68, 90, 176, 226, 262, 272
Галлий 52, 53, 67, 68, 69, 70, 95, 122, 143, 174, 182, 187, 188, 190, 191, 194, 199, 201, 226, 229, 262, 264, 273, 308, 402
Гафний 52, 57, 58, 63, 64, 67, 68, 70, 71, 151, 152, 177, 182, 187, 188, 190, 194, 227, 229, 272, 348, 368
Гелий 57, 67, 68, 70, 71, 88, 90, 91, 97, 99, 102, 103, 104, 110, 174, 199, 226
Германий 52, 53, 54, 57, 67, 68, 70, 71, 95, 131, 143, 146, 174, 182, 187, 194, 199, 203, 208, 209, 227, 229, 262, 273, 308, 318
Гольмий 67, 68, 176, 227, 262, 272

Диспрозий 67, 68, 176, 179, 227, 262, 272

Европий 67, 68, 176, 179, 227, 262, 272

Железо 25, 49, 50, 51, 52, 57, 92, 95, 112—114, 116, 119, 122—124, 131, 132, 143, 147, 150—152, 163, 167, 171, 174, 182, 188, 198, 199, 200—204, 206, 212, 213, 224, 226, 229, 258, 261, 262, 264, 273, 292, 308, 309, 311, 312, 318, 319, 320, 341, 348, 368, 372

Золото 45, 52, 53, 63, 77, 95, 112, 122, 123, 143, 147, 151, 152, 177, 182, 199, 203, 204, 208, 227, 262, 264, 271, 273, 285, 308, 311, 312, 318, 372, 403

Индий 52, 53, 90, 122, 143, 147, 175, 182, 187, 199, 227, 262, 273
Иод 52, 57, 60, 90, 95, 122, 176, 202—204, 227, 261, 262, 273, 322, 347, 351, 358
Иридий 52, 67, 160, 177, 183, 184, 199, 272, 300, 318
Иттербий 67, 90, 177, 189, 210, 227, 262, 272, 303
Иттрий 52, 57, 128, 131, 147, 175, 182, 187, 190, 194, 199, 201, 212, 226, 262, 264, 273, 311, 340, 368

Кадмий 52, 54, 69, 95, 122, 126, 143, 175, 182, 199, 204, 212, 213, 218, 227, 262, 273, 278, 308, 359

Калий 44, 45, 52, 57, 58, 69, 90, 91, 93, 95, 187, 190, 194, 195, 199, 200, 201—203, 212, 213, 226, 229, 262, 264, 273, 275, 277, 318, 335, 336, 337, 340, 344, 346, 347, 352, 354
Калифорний 91, 271, 330
Кальций 25, 51—54, 57, 58, 69, 79, 86, 90, 122, 123, 124, 131, 134, 147, 174, 182, 186, 190, 194, 199—203, 212, 213, 226, 229, 262, 264, 273, 308, 318, 322, 337, 339, 340, 343, 348, 349, 351, 352, 354, 360, 383
Кислород 49, 52, 77, 92, 95, 99, 106, 143, 151, 167, 171, 173, 182, 187, 194, 199—203, 206, 225, 226, 261, 262, 264, 324, 347, 353, 394
Кобальт 52, 57, 58, 111, 119, 122, 124, 131, 137, 143, 147, 151, 152, 155, 158, 159, 160, 174, 182, 188, 199—204, 208, 209, 212, 213, 226, 229, 264, 273, 292, 308, 310—312, 318—320, 343, 383
Кремний 50—52, 54, 57, 58, 131, 143, 147, 151, 173, 182, 187, 194, 199—203, 212, 213, 226, 229, 262, 264, 273, 308, 318, 327, 348, 351
Криптон 67, 68, 70, 71, 97, 110, 175, 199, 272
Ксенон 67, 68, 70, 71, 93, 97, 110, 176, 199, 272
Кюрий 91, 272

Лантан 57, 68, 70, 90, 91, 176, 188, 190, 227, 262, 264, 272
Литий 44, 45, 49, 51, 52, 57, 143, 147, 151, 169, 173, 182, 187, 188, 190, 191, 194, 195, 199—201, 203, 212, 226, 229, 262, 273, 311, 318, 334
Лютеций 67, 68, 70, 71, 90, 176, 227, 262, 272

Магний 25, 51—53, 57, 58, 124, 131, 147, 151, 173, 182, 188, 194, 199, 200—203, 212, 213, 226, 229, 262, 264, 273, 292, 308, 311, 318, 322, 323, 335—337, 339—343, 348, 352
Марганец 47, 49, 52, 57, 69, 112, 143, 147, 151, 167, 174, 182, 188, 198—203, 206, 209, 212, 213, 226, 229, 262, 264, 272, 273, 292, 308, 311, 368, 383
Медь 52, 54, 57, 58, 83, 95, 100, 111, 112, 122—124, 131, 143, 147, 151, 152, 154, 155, 158, 160, 163, 165, 167, 174, 178, 188, 199—204, 206, 208, 212, 213, 219, 226, 229, 262, 264, 273, 292, 308, 311, 312, 318—320, 343, 345, 368
Молибден 49, 52, 57, 95, 100, 131, 143, 147, 151, 152, 175, 182, 187, 188, 194, 199—204, 208, 209, 212, 213, 226, 229, 262, 264, 273, 308, 311, 312, 318, 322, 324, 325, 345, 358, 372, 383, 403
Мышьяк 52, 57, 69, 95, 143, 151, 152, 174, 182, 188, 199, 201, 209, 226, 229, 262, 264, 273, 318, 359, 360

Натрий 49, 51—54, 57, 58, 69, 95, 99, 122, 131, 147, 151, 152, 173, 182, 187, 190, 194, 199, 200, 201, 203, 212, 213, 226, 229, 261, 262, 264, 273, 292, 318, 322, 323, 335, 336, 337, 342, 343, 352, 360, 383
Неодим 67, 68, 70, 90, 176, 191, 227, 262, 272
Неон 67, 68, 70, 71, 95, 97, 110, 173, 227, 272
Нептуний 67, 68, 91, 271, 272, 330
Никель 45, 52, 53, 57, 58, 111, 122, 124, 125, 131, 143, 147, 151, 152, 174, 182, 188, 199—204, 208, 209, 212, 213, 226, 229, 261, 262, 264, 273, 292, 308, 348, 368, 383
Ниобий 52, 77, 95, 151, 152, 165, 169, 175, 182, 187, 188, 190, 194, 199, 201, 204, 226, 229, 262, 311, 318, 338, 345, 368, 403

Олово 52, 53, 63, 90, 95, 122, 143, 147, 151, 152, 161, 164, 169, 175, 182, 187, 188, 195, 199—201, 204, 209, 227, 229, 262, 264, 273, 308, 310—312, 318, 340, 345
Осмий 52, 70, 90, 183, 184, 227, 300, 318

Палладий 50, 52, 122, 123, 175, 184, 318
Платина 52, 90, 152, 227, 229, 308, 311, 318, 375
Плутоний 67, 68, 91, 271, 272, 330
Полоний 90, 272
Празеодим 31, 67, 68, 176, 227, 262, 272
Прометий 67, 90
Протактиний 68, 90

Радий 51—54, 90, 187, 199—204, 212, 213, 227, 229, 261, 262, 273
Радон 90, 97, 102, 104, 110, 199, 227, 272
Редкие земли 52, 53, 57, 69, 151, 152, 164, 187, 188, 190, 195, 199, 209, 212, 213, 308, 310, 311, 318, 323, 345, 348, 368
Рений 90, 143, 177, 212, 213, 227
Ртуть 49, 52, 57, 95, 97, 102, 103, 105, 143, 151, 152, 161, 164, 177, 182, 188, 199, 201, 212, 213, 227, 262, 264, 273, 278, 308, 310, 311, 312, 318, 356, 403
Рубидий 45, 49, 52, 53, 57, 69, 90, 91, 93, 95, 147, 169, 175, 182, 187, 188, 190, 191, 194, 195, 199, 200, 201, 212, 213, 226, 229, 262, 264, 273, 318, 335, 336, 337, 343, 346, 347, 368
Рутений 52, 75, 226, 229, 272, 273, 300, 318
Родий 52, 122, 183, 184, 226, 229, 272, 318

Самарий 31, 70, 90, 176, 227, 262, 272
Свинец 45, 52, 53, 54, 57, 69, 83, 90, 91, 93, 95, 122, 124, 143, 147, 151, 152, 163, 167, 177, 182, 187, 194, 199—201, 203, 204, 212, 213, 227, 262, 264, 272, 273, 278, 308, 309, 311, 312, 318, 319, 322, 340, 343, 345, 368
Селен 51, 52, 53, 54, 143, 175, 182, 188, 199, 201, 203, 204, 212, 213, 226, 229, 262, 273, 318, 322, 324, 360

Сера 49, 51, 52, 53, 54, 57, 95, 143, 147, 152, 158, 163, 164, 167, 171, 173, 182, 198, 199—203, 206, 208, 212, 213, 226, 229, 261, 262, 264, 273, 275, 308, 318, 322, 351, 353, 366, 383
Серебро 52, 122, 125, 143, 147, 151, 152, 182, 199, 201, 204, 208, 212, 213, 227, 262, 273, 311, 318, 319, 356, 368, 383
Скандий 52, 53, 57, 147, 174, 182, 188, 199, 201, 209, 212, 213, 226, 262, 273, 308, 348
Стронций 52, 57, 69, 90, 131, 143, 147, 167, 175, 182, 188, 190, 191, 199, 200, 201, 203, 209, 212, 213, 226, 229, 261, 262, 264, 273, 275, 308, 318, 337, 340, 352, 368, 383, 402
Сурьма 52, 90, 95, 143, 147, 151, 152, 175, 182, 183, 188, 198, 199, 201, 209, 227, 273, 308, 310—312, 318, 377

Таллий 52, 53, 69, 90, 95, 122, 143, 177, 182, 187, 190, 194, 199, 212, 213, 226, 262, 273, 318, 322, 340, 344, 345
Тантал 52, 95, 151, 152, 160, 169, 177, 182, 187, 188, 190, 194, 199, 227, 229, 273, 308, 310, 311, 318, 368, 375, 402
Теллур 49, 52, 53, 90, 91, 95, 143, 176, 182, 188, 227, 273, 318
Тербий 176, 227, 262, 272
Технеций 34, 68, 272
Титан 52, 57, 68, 90, 95, 147, 149, 152, 174, 182, 188, 190, 191, 194, 199, 203, 209, 212, 213, 226, 261, 262, 273, 335, 348, 368, 372
Торий 52, 57, 90, 91, 94, 122, 151, 152, 182, 187, 188, 190, 194, 199, 201, 227, 229, 262, 264, 273, 310, 311, 318, 338, 403
Тулий 67, 68, 177, 227, 262, 272

Углерод 52, 63, 91, 93, 95, 143, 152, 167, 173, 182, 199, 200, 202, 203, 226, 261, 264, 273
Уран 49, 51, 53, 57, 88, 90, 91, 93, 94, 110, 131, 143, 151, 152, 161, 182, 187, 188, 190, 194, 199—201, 203, 208, 209, 212, 213, 227, 264, 273, 292, 308, 311, 318, 321, 322, 324, 340, 345, 358, 359, 368, 402

Фосфор 52, 57, 95, 152, 164, 173, 182, 188, 190, 194, 199—203, 212, 213, 226, 229, 261, 262, 264, 273, 353
Франций 32, 68, 272
Фермий 91, 272, 330
Фтор 49, 52, 57, 60, 79, 95, 143, 147, 151, 152, 167, 170, 173, 182, 187, 190, 194, 199, 200, 201, 203, 212, 226, 229, 262, 264, 273, 318, 322, 323, 337, 345, 347, 360

Хлор 49, 51, 52, 57, 58, 60, 90, 92, 95, 143, 147, 151, 152, 167, 171, 174, 182, 187, 190, 194, 199—201, 203, 212, 213, 226, 229, 230, 261, 262, 264, 273, 292, 308, 322, 323, 338, 340, 343, 349, 351, 352, 357, 358, 360, 383
Хром 52, 53, 57, 58, 90, 114, 122, 147, 152, 174, 182, 188, 199, 201, 203, 209, 212, 213, 226, 262, 272, 273, 308, 311, 318, 319, 368, 383

Цезий 45, 49, 51, 52, 54, 59, 95, 115, 147, 169, 176, 187, 190, 191, 194, 195, 199, 201, 212, 213, 227, 229, 262, 273, 318, 336, 344, 346, 347, 368
Церий 69, 90, 176, 191, 227, 264, 272, 308, 327, 338
Цинк 45, 47, 52, 53, 54, 95, 100, 112, 124, 131, 143, 147, 151, 152, 161, 163, 167, 174, 182, 199—201, 203, 204, 208, 212, 213, 226, 229, 262, 264, 267, 271, 273, 308, 311, 312, 318, 319, 343, 368
Цирконий 50, 52, 57, 58, 63, 64, 152, 164, 175, 182, 187, 188, 190, 191, 194, 199, 201, 209, 212, 213, 226, 229, 262, 273, 311, 318, 338, 348, 368

Эйнштейний 91, 272, 330
Эрбий 67, 68, 176, 227, 262, 272

# ОГЛАВЛЕНИЕ


Предисловие 3

Часть первая

ПРЕДМЕТ, ИСТОРИЯ, МЕТОДОЛОГИЯ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ГЕОХИМИИ 5

Глава 1

Предмет, история, методология и практическое значение геохимии 5

История геохимии 6
Методология геохимии 13
Практическое приложение геохимии (прикладная геохимия) 18

Глава 2

Распространенность химических элементов в оболочках Земли 22

Земная кора 23
Верхняя мантия 34
Переходная зона, нижняя мантия и земное ядро 36
Геохимия и космохимия 37

Глава 3

Общие особенности миграции химических элементов в земной коре 39

Часть вторая

МЕХАНИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ 55

Глава 4

Основные особенности механической миграции (механогенеза) 55

Глава 5

Системы механогенеза 59

Часть третья

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ 65

Глава 6

Общие закономерности физико-химической миграции 65

Ионы в земной коре 66
Радиационные электронно-дырочные центры в минералах (свободные радикалы) 73
Окисление и восстановление 74
Термодинамика физико-химической миграции 76
Кинетика и динамика физико-химической миграции 85
Механизм массопереноса: диффузия и конвекция 87
Радиоактивные процессы в земной коре 89

Глава 7

Миграция газов 94

Общие особенности миграции газов 94
Надземная атмосфера 97
Газы подземной атмосферы и гидросферы 99

Глава 8

Общие закономерности водной миграции 104

Вода как среда миграции 104
Разложение и синтез воды в земной коре 109
Состав природных вод 110
Коллоидная миграция и сорбция 113
Ионный обмен 116
Окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия вод 121
Концентрация элементов на физико-химических барьерах 132
Интенсивность водной миграции и концентрации элементов 134
Гидрогеохимические методы поисков полезных ископаемых 138

Глава 9

Гипергенные системы (физико-химические) 138

Системы криогенеза 138
Галогенез 139

Глава 10

Гидротермальные системы 143

Современные гидротермы 144
Гидротермальный метасоматоз 148
Строение гидротермальных систем 152
Основные геохимические особенности гидротермального рудообразования 153
Геохимические барьеры гидротермальных систем 161
Источники воды, газов и рудных элементов в гидротермальных системах 166

Глава 11

**Магматическая миграция и магматические системы 168**
Общие особенности магматической миграции 168
Геохимическая систематика магматических пород 172
Ультраосновные и основные породы 181
Кислые породы (гранитоиды) 184
Щелочные породы 189
Пегматиты 192

**Часть четвертая**

**БИОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ 196**

Глава 12

**Общие особенности биогенной миграции 196**
Образование живого вещества 197
Разложение органических веществ 204
Биологический круговорот химических элементов (*бик*) 211
Закон Вернадского 215

Глава 13

**Биокосные системы 216**
Почвы 217
Илы 223
Осадочные породы 228
Коры выветривания 228
Водоносный горизонт как биокосная система 236
Водоносные горизонты окислительного ряда 239
Водоносные горизонты глеевого ряда 243
Водоносные горизонты сероводородного (сульфидного) ряда 248
Ландшафты 250
Поверхностные воды 256
Биосфера 266

**Часть пятая**

**ТЕХНОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ 269**

Глава 14

**Общие особенности техногенной миграции 269**

Глава 15

**Техногенные системы 284**
Техногенные (культурные) почвы, илы, коры выветривания, водоносные горизонты 284
Техногенные (культурные) ландшафты 285
Техногенные процессы в реках и озерах 290
Океан и техногенез 291
Ноосфера и биосфера 292

**Часть шестая**

**РЕГИОНАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ 294**

Глава 16

**Факторы регионально-геохимической дифференциации 294**
Климатический фактор 295
Геологический фактор 297

Глава 17

**Геохимическое районирование и картирование 301**

**Часть седьмая**

**ГЕОХИМИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ 307**

Глава 18

**Общие вопросы геохимии рудных месторождений 307**

Глава 19

**Геохимические типы рудных месторождений 316**
Геохимические типы эндогенных месторождений 316
Геохимические типы экзогенных месторождений 321

**Часть восьмая**

**ГЕОХИМИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 326**

Глава 20

**Геохимическая классификация элементов 326**

Глава 21

**Геохимия щелочных металлов 334**
Литий 334
Натрий 337
Калий 340
Рубидий 343
Цезий 346

Глава 22

**Геохимия галогенов 347**
Фтор 347
Хлор 352
Бром 355
Иод 358

**Часть девятая**

**ИСТОРИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ 363**

Глава 23

**Геохимические эпохи 363**
Архейский, или догеосинклинальный, этап (3,9—2,5 млрд. лет) 364

Нижний и средний протерозой (2,5—1,7 млрд. лет) 367
Рифей (1,7—0,7 млрд. лет) 368
Венд и нижний палеозой (700—410 млн. лет) 370
Средний и верхний палеозой (410—240 млн. лет) 373
Мезозой и кайнозой (240 млн. лет — современная эпоха) 375
Историческая геохимия артезианских бассейнов. Палеогидрогеохимия 377
Историческая геохимия ландшафтов СССР 381

Глава 24

**Общие закономерности геохимической истории земной коры** 384
**Заключение** 391
**Библиография** 398
**Общие вопросы библиографии по геохимии** 398
**Общие вопросы геохимии,** история и методология науки, работы классиков геохимии, учебные руководства и монографии по науке в целом, распространенность элементов, общие особенности миграции, прикладная геохимия 399
Механическая и физико-химическая миграция 399
Биогенная миграция и биокосные системы 400
Техногенная миграция 402
Региональная геохимия 402
Геохимия рудных месторождений 402
Геохимия отдельных элементов 402
Историческая геохимия 403
**Предметный указатель** 404
**Именной указатель** 412
**Указатель химических элементов** 418

**Александр Ильич Перельман**

**ГЕОХИМИЯ**

Редактор **И. М. Шагирова**
Художественное оформление **Т. А. Коленковой**
Технический редактор **Л. А. Григорчук**
Корректор **С. К. Завьялова**

ИБ 1719

Изд. № Е-339. Сдано в набор 19.02.79. Подп. в печать 19.10.79. Т-14820. Формат 70×90/16. Бум. тип. № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 31,01 усл. печ. л.+0,29 усл. печ. л. форзац. 34,95 уч.-изд. л.+0,48 уч.-изд. л. форзац. Тираж 10.000 экз. Зак. № 154. Цена 1 р. 70 к.

Издательство «Высшая школа»,
Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14

Типография изд-ва «Уральский рабочий»,
Свердловск, пр. Ленина, 49.

3702